

TEKNILLINEN KORKEAKOULU  
Materiaali- ja kalliotekniikan osasto  
Metalli- ja materiaaliopin laboratorio

**Kari Koho**

## **Eräiden NiMnGa-muistimetalliseosten käyttäytyminen puristuksessa**

Diplomityö, joka on jätetty opinnäytteenä tarkastettavaksi diplomi-insinöörin tutkintoa varten  
Espoossa 20.2.2002

Työn valvoja



Prof. Veikko Lindroos

Työn ohjaaja



Dipl.ins. Outi Söderberg

Teknillinen korkeakoulu  
Materiaali- ja kalliotekniikan  
osaston kirjasto  
PL 6200 (Vuorimiehentie 2)  
02015 TTK

Tekijä: Kari Koho

Työn nimi: Eräiden NiMnGa-muistimetalliseosten käyttäytyminen puristuksessa

Päivämäärä: 20.2.2002

Sivumäärä: 67

Osasto: Materiaali- ja kallioteknikan osasto

Professori: Mak-45 Metalli- ja materiaalioppi

Työn valvoja: Prof. Veikko Lindroos

Työn ohjaaja: DI Outi Söderberg

Avainsanat: Muisti-ilmiö; superelastisuus; NiMnGa; martensiittitransformaatio; kaksostumisjännitys; transformaatiojännitys; puristuskoe.

Diplomityössä tutkitaan NiMnGa-seosten käyttäytymistä puristuksen alaisena. Työssä käsitellään viiden koostumukseltaan erilaisen NiMnGa-seoksen käyttäytymistä jännityksen alaisena puristuskokeen avulla. Mittauksia suoritetaan eri lämpötiloissa martensiitti- ja austeniittialueella. Erityisesti keskitytään selvittämään materiaalien kaksostumisjännitys martensiittialueella ja jännityksen indusoiman martensiitin muodostumiseen tarvittava transformaatiojännitys austeniittialueella.

Teoriaosassa käsitellään martensiittitransformaation, muisti-ilmiön ja superelastisuuden teoriaa. Työssä sivutaan myös MSM-ilmiötä sekä käsitellään yleisesti NiMnGa-seosten rakennetta. Myös muista muistimateriaaleista kerrotaan lyhyesti. Teoriaosassa käsitellään myös veto-/puristuskoetta sekä metallien yleistä ja erityisesti muistimetallien käyttäytymistä veto-/puristuskokeessa.

Kokeellisessa osassa kerrotaan tutkittujen NiMnGa-seosten transformaatiolämpötilat, esikäsittely ja valmistus näytteiksi. Kokeellisessa osassa selvitetään myös koejärjestelyt ja kokeiden suoritus. Tulokset osassa esitetään saatujen puristuskokeiden tulokset jännitys-puristumakuvaajina sekä niiden pohjalta tehtyinä jännitys-lämpötilakuvaajina. Tulosten tarkastelussa käsitellään materiaalien käyttäytymistä martensiittialueella sekä austeniittialueella. Myös materiaalien anisotrooppisuutta tarkastellaan näytteiden eri sivujen suuntaisesti tehtyjen puristuskokeiden perusteella. Tulosten perusteella todetaan, että martensiittialueella kaksostumisjännitys laskee lämpötilan kohotessa lähemmäksi  $A_s$ -lämpötilaa, koska kaksosrajojen liikkuminen helpottuu. Materiaalien sopivuutta MSM-sovelluksiin tarkastellaan myös kaksostumisjännitysten perusteella. Austeniittialueella puolestaan todetaan jännityksen indusoiman martensiitin muodostumiseen tarvittavan transformaatiojännityksen kasvavan lämpötilan noustessa, koska austeniittifaasi tulee stabiilimmaksi. Austeniittialueella tehtyjen puristusten pohjalta on myös laskettu jännityksen indusoiman martensiitin transformaatioentalpiat materiaaleille eri lämpötiloissa.



Author: Kari Koho

Name of the thesis: Behaviour of some NiMnGa Shape Memory Alloys under Compression

Date: 20.2.2002

Number of pages: 67

Department: Materials Science and Rock Engineering

Professorship: Mak-45 Physical Metallurgy and Materials Science

Supervisor: Prof. Veikko Lindroos

Instructor: DI Outi Söderberg

Keywords: Shape memory effect; superelasticity; NiMnGa; martensitic transformation; twinning stress; transformation stress, compression test.

In this master's thesis the behaviour of NiMnGa shape memory alloys under compression is being studied. Five NiMnGa alloys that have different compositions are studied. Research is carried out at different temperatures in martensite and austenite areas. This study concentrates on twinning stresses in martensite and transformation stresses needed to produce stress induced martensite in austenite.

Literature part of the work concerns the theory of martensitic transformation, shape memory effect and superelastic behaviour. Also MSM-effect and some theory of the structure of NiMnGa alloys are presented in this thesis. Also, other shape memory materials are briefly presented. It also concerns theory of tension/compression test and behaviour of alloys and specially shape memory alloys in tension/compression test.

In the experimental part of the thesis the transformation temperatures and preparation for samples of the NiMnGa alloys are presented. The preparation of samples and performing of the experiments in the experimental part are dealt with. The results of the measurements are presented in stress-compression curves and stress-temperature curves. The behaviour of materials in martensite and austenite areas is discussed. Also, the anisotropy of the materials is studied based on the compression test made for different directions of the samples. Based on the results, it is shown that the twinning stress decreases in martensite with increasing temperature close to  $A_s$ -temperature, because twin boundaries can move easier. Also, the suitability of these materials for the MSM applications is being discussed. In austenite it is shown that the transformation stress needed to produce stress induced martensite increases if the temperature is increasing because the austenite phase becomes more stabile. Based on the compressions made in austenite area also martensitic transformation enthalpies for the materials at different temperatures are being measured.

## Alkusanat

Tämä diplomityö on tehty Teknillisessä korkeakoulussa Materiaali- ja kalliotekniikan osastolla Metalli- ja materiaaliopin laboratorioon. Työ on osa laajaa Tekesin MSM-projektia ”Magneettisesti ohjattavat muistimetallit”, jossa korkeakoulun yhteistyötahoina ovat Metso, Nokia, Outokumpu ja AdaptaMat.

Aluksi kiitos työni valvojalle Prof. Veikko Lindroosille mahdollisuudesta tehdä tämä työ Metalli- ja materiaaliopin laboratoriossa. Haluan kiittää myös kaikesta opastuksesta sekä tämän työn että opintojeni aikana.

Suuri kiitos myös työni ohjaajalle DI Outi Söderbergille mielenkiintoisesta aiheesta sekä erinomaisista neuvoista. Kiitos myös kannustuksesta opintojeni loppuun saattamisessa.

Kiitos hyvistä vinkeistä ja neuvoista Ph.D. Alexei Sozinoville ja M.Sc. Yanling Gelle sekä TkT, FM Risto O. Toivaselle. Erityisesti kiitän Tekn.yo Jarkko Vimparia avusta kokeiden tekemisessä ja Lab.mest. Pirjo Korpialaa avusta näytteiden valmistamisessa sekä koko laboratorion henkilökuntaa miellyttävästä työympäristöstä sekä tuesta työn eri vaiheissa. Erikseen haluan vielä kiittää avusta diplomityöni tekemisessä Dr. Oleg Heczkoa, Ph.D. Alexander Likhachevia, M.Sc. Natalia Lanskaa ja M.Sc. Ladislav Strakaa Lääketieteellisen tekniikan laboratoriosta.

Vanhempiani ja veljeäni haluan kiittää kannustuksesta opintojeni ja diplomityöni tekemisen aikana. Lopuksi vielä suurkiitos kihlatulleni Marille tuesta ja kannustamisesta sekä erityisesti ajatuksieni saamisesta välillä pois opiskelu- ja työasioista tärkeämpiin asioihin.

Otaniemessä 20.2.2002



Kari Koho



# Sisällysluettelo

<b>1 Johdanto .....</b>	<b>7</b>
 <i>1.1 Muisti-ilmiö ja superelastisuus .....</i>	 <i>8</i>
1.1.1 Martensiittitransformaatio.....	9
1.1.2 Jännityksen synnyttämä martensiitti .....	12
1.1.3 Muisti-ilmiön mekanismi.....	13
1.1.4 Superelastisuus .....	17
1.1.5 Kumimainen käyttäytyminen .....	19
<i>1.2 MSM-ilmiö .....</i>	<i>20</i>
<i>1.3 Muistimateriaalit .....</i>	<i>21</i>
1.3.1 NiMnGa-seokset .....	21
1.3.2 Muita ferromagneettisia muistimetalleja.....	22
1.3.3 Muita muistimetalleja .....	23
<i>1.4 Aineenkoetus .....</i>	<i>24</i>
1.4.1 Metallin käyttäytyminen jännityksen alaisena .....	24
1.4.2 Puristuskoe .....	26
1.4.3 Tyypillisen muistimetallin käyttäytyminen puristuksessa.....	27
<i>1.5 Työn tavoitteet .....</i>	<i>30</i>

<b>2 Koemenetelmät.....</b>	<b>31</b>
2.1 Näytemateriaalit .....	31
2.2 Näytemateriaalien käsittely ja koekappaleiden valmistus.....	32
2.3 Puristuskoejärjestelyt .....	32
2.4 Puristuskokeiden suoritus .....	33
<b>3 Koetulokset.....</b>	<b>37</b>
3.1 Materiaalien puristuskoetulokset.....	37
3.1.1 Materiaali 1 .....	37
3.1.2 Materiaali 2 .....	42
3.1.3 Materiaali 3 .....	43
3.1.4 Materiaali 4 .....	45
3.1.5 Materiaali 5 .....	48
3.2 Materiaalien kaksostumis- ja transformaatiojännitykset .....	51
<b>4. Tulosten tarkastelu.....</b>	<b>54</b>
4.1 Jännityksen alainen käyttäytyminen martensiittialueella .....	54
4.2 Jännityksen alainen käyttäytyminen austeniittialueella .....	58
4.3 Anisotrooppisuus.....	60
<b>5 Yhteenveto .....</b>	<b>61</b>
Kirjallisuusluettelo .....	62
Käytetyt lyhenteet .....	66



# 1 Johdanto

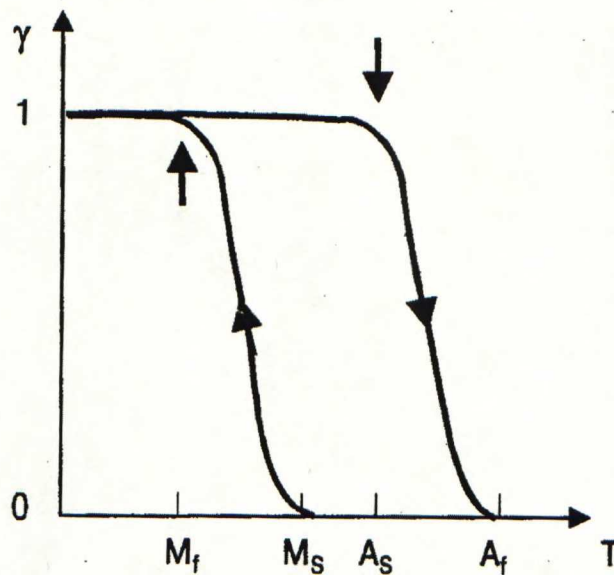
Muisti-ilmiö on tietyillä materiaaleilla esiintyvä ominaisuus, jonka ansiosta alemmassa lämpötilassa muokattu muistimateriaali palautuu alkuperäiseen muotoonsa lämmitettäessä sitä. Ilmiö perustuu termoelastiseen martensiittitransformaatioon. Muisti-ilmiö havaittiin ensimmäisen kerran 1938 Kurdjumowin toimesta CuZn- ja CuSn-seoksilla. Asiaa käsitelivät myös Greninger ja Mooradian. Seuraavaksi 1950-luvun alussa Chang ja Read totesivat muisti-ilmiön AuCd-seoksessa. Kuitenkin vasta vuonna 1963, kun Buehler havaitsi muisti-ilmiön TiNi-seoksessa, se julkaistiin. Sen jälkeen, kun ilmiö todettiin myös CuAlNi-seoksessa 1970-luvulla, ymmärrettiin, että kyseinen käyttäytyminen on tavanomainen seoksille, joissa tapahtuu termoelastinen martensiittitransformaatio joko termisesti tai muokkauksen välityksellä. Tämän jälkeen on löydetty useita metalliyhdisteitä, joilla esiintyy muisti-ilmiö. Varsinaisen muisti-ilmiön lisäksi muistimetallit ovat usein myös superelastisia, joka perustuu myös termoelastiseen martensiittitransformaatioon. Superelastisuus esiintyy korkeammilla lämpötiloilla kuin muisti-ilmiö ja sen avulla materiaalilla on suuria palautuvia venymiä.[1-4]

Muistimateriaaleja käytetään nykyään sovelluksissa, joissa on hyötyä niiden ominaisuuksista muuttaa muotoa useita prosentteja lämpötilan, mekaanisen voiman tai magneettikentän vaikutuksesta. Tästä on hyötyä esimerkiksi putkien liitoksissa, termo- ja sähkömekaanisissa aktuaattoreissa, autoteollisuuden sovelluksissa ja lääketieteellisissä sovelluksissa kuten implanteissa. Superelastisuuden eli suurten palautuvien venymien myötä sovelluskohteita voivat olla esimerkiksi matkapuhelimien antennit ja hammasraudat.[4]

Tässä diplomityössä käsitellään muisti-ilmiön ja superelastisuuden teoriaa sekä tutkittujen nikkeli-mangaani-gallium –muistimetallien rakennetta. Varsinaisesti on keskitytty kuitenkin tutkimaan NiMnGa-seosten käyttäytymistä jännityksen alaisena. Työ suoritettiin puristuskoetta apuna käyttäen. Mittausten pohjalta on määritetty seosten venymiä sekä erityisesti kaksostumis- ja transformaatiojännityksiä.

## 1.1 Muisti-ilmiö ja superelastisuus

Muisti-ilmiö perustuu metalleilla termoelastiseen martensiittitransformaatioon. Muistimetallia voidaan esimerkiksi muokata matalassa lämpötilassa ja se saadaan palautumaan alkuperäiseen muotoonsa kuumentamalla metalli transformaatiolämpötilaan. Samoilla metalliseoksilla on usein havaittavissa myös superelastisuus eli ison epälineaarisen palautuvan venymän tapahtuminen kuormituksen yhteydessä. Superelastisuus tapahtuu austeniittialueella eli pääasiassa  $A_f$ -lämpötilan (austenite finish) yläpuolella, jolloin ulkoisen voiman vaikuttaessa materiaaliin muodostuu martensiittia ja jännityksen kasvaessa materiaali venyy huomattavasti verrattuna tavalliseen elastiseen venymään. Jännityksen poistuessa venymä palautuu ja kappaleen muoton palaa ennalleen. Muisti-ilmiö tapahtuu  $A_s$ -lämpötilan (austenite start) alapuolella ja superelastisuus  $A_f$ -lämpötilan yläpuolella.  $A_s$ - ja  $A_f$ -lämpötilojen välissä molemmat tapahtuvat osittaisesti.[1, 4, 5]



**Kuva 1.** Martensiittitransformaation lämpötilahystereesi. Materiaalin jäähtyessä lämpötilassa  $M_s$  muodostuu martensiittia ja lämpötilassa  $M_f$  materiaali kokonaan martensiittinen. Lämmitettäessä materiaalia lämpötilassa  $A_s$  alkaa muodostua austeniittia ja lämpötilassa  $A_f$  materiaali kokonaan austeniittinen.[6]



Hystereesistä johtuen faasitransformaatio ei tapahdu materiaalin jäähtyessä ja lämmitettäessä samassa lämpötilassa kuten kuvasta 1 nähdään. Jäähdytettäessä materiaalia alkaa martensiittia muodostua tietyssä lämpötilassa  $M_s$  (martensite start). Lämpötilan laskiessa edelleen tulee materiaali kokonaan martensiittiseksi lämpötilassa  $M_f$  (martensite finish). Lämmitettäessä materiaalia alkaa austeniittia muodostua lämpötilassa  $A_s$ , joka on korkeampi kuin  $M_s$ -lämpötila ja materiaali on kokonaan austeniittinen lämpötilassa  $A_f$ . Hystereesi aiheutuu, kun energiaa sitoutuu ja kuluu faasitransformaatiossa muodostuviin rajapintoihin sekä faasien rajapintojen liikkumisessa syntyvään kitkaan.[4]

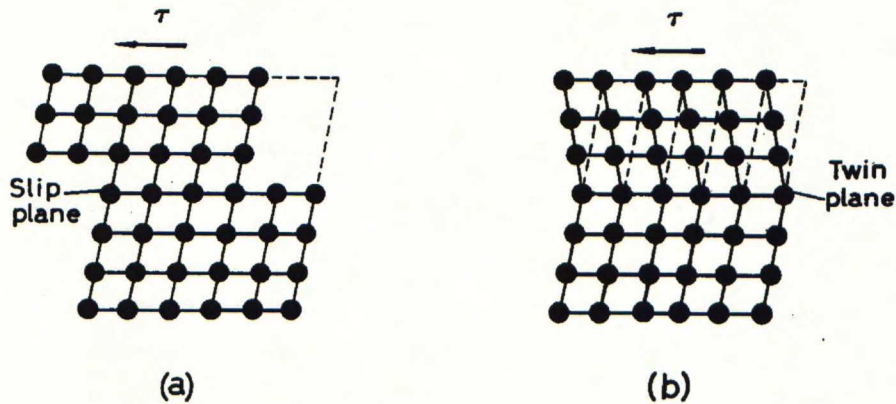
Eräillä muistimetalleilla tapahtuu myös kumimaista käyttäytymistä. Sitä esiintyy muokattaessa materiaalia aivan martensiittitransformaatiolämpötilan alapuolella, jolloin muodonmuutos käyttäytyminen on plastista ja muisti-ilmiö esiintyy. Syitä kumimaisen käyttäytymiseen ei täysin tunneta. Superelastisuudesta ja kumimaisesta käyttäytymisestä käytetään yhteisnimitystä pseudoelastisuus, joka tarkoittaa plastisen muodonmuutoksen palautumista pelkästään jännityksen vapauttamisen avulla vakio­lämpötilassa. Superelastisuudessa suljettu kierros syntyy jännityksen synnyttämällä transformaatiolla ja käänteisellä transformaatiolla. Kumimaisessa käyttäytymisessä sama tapahtuu kaksosrajojen palautuvalla liikkumisella martensiittisessä tilassa.[4]

### 1.1.1 Martensiittitransformaatio

Alunperin martensiitilla tarkoitettiin hiiliylikyllästeistä ferriittiä, mutta koska sitä muodostuu muissakin materiaaleissa kuin raudan seoksissa, on se nykyään yleisnimitys kaikille martensiittimekanismilla muodostuneille faaseille. Martensiitin kiderakenne vaihtelee myös riippuen mistä metalliseoksesta on kyse.[5]

Martensiittitransformaatio on faasitransformaatio, joka tapahtuu kiinteissä aineissa ilman pitkän matkan diffuusiota eli transformoituneen osan koostumus on muuttumaton. Atomit siirtyvät siinä "sotilaallisesti" eli naapuriatomien sijainnin muuttuminen tapahtuu järjestäytyneesti. Martensiittitransformaatio on termodynaamisesti ensimmäisen luokan faasimuutos: se tapahtuu ydintymisenä ja martensiittifaasin kasvulla austeniittifaasista. Martensiittitransformaatio tapahtuu leikkautumalla, kun lämpötila lasketaan alle tietyn kriittisen lämpötilan  $M_s$  ja ajavana voimana on austeniitti- ja martensiittifaasien kemiallinen vapaaenergiaero. Martensiitin muodostuminen aiheuttaa hilassa sisäisiä

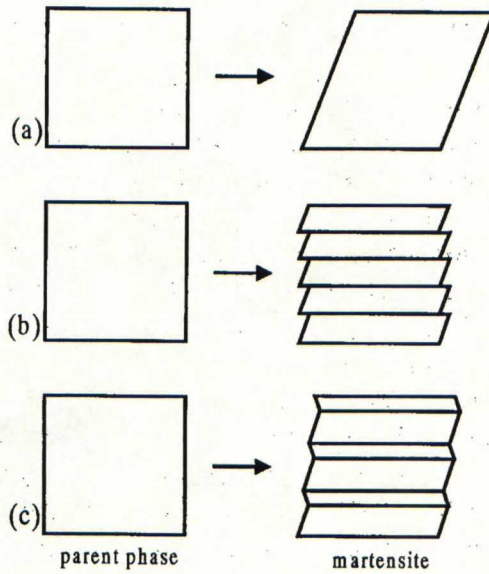
jännityksiä, joiden hellittämiseksi martensiitti sopeutuu joko dislokaatioliukumisella tai kaksosien välityksellä riippuen materiaalista. Martensiitin sopeutuessa liukumalla eli dislokaatioiden välityksellä on muutos pysyvä. Muistimateriaaleissa martensiitti sopeutuu kaksostumalla ja tällöin muutos voi palautua.[4, 7-9]



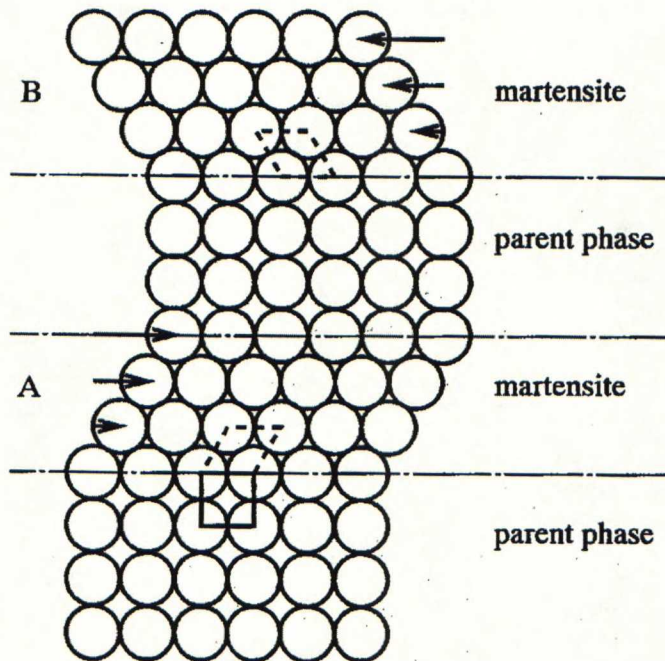
**Kuva 2.** Dislokaatioliukuminen (a) ja kaksostuminen (b) kiteessä[9].

Kaksostumisen ja dislokaatioliukumisen ero nähdään hyvin kuvista 2 ja 3. Kuvassa 2 liukumisen tapahtuessa siirtyy kiteen yläosan atomit kokonaisen hilavektorin verran tiettyä liukutasoa pitkin, kun taas kaksostumisen yhteydessä atomit eivät liiku kokonaista hilavektoria, vaan jokainen atomi siirtyy suhteessa saman verran alapuolella olevaan tasoon nähden. Tällöin atomitason kokonaissiirros tulee sitä suuremmaksi, mitä kauempana se sijaitsee kaksostumistasosta. Kuvassa 3 nähdään miten martensiittitransformaation aiheuttamien jännitysten seurauksena syntynyt venymä sovituu joko dislokaatioliukumisen tai kaksosten avulla.[4, 5, 9]





**Kuva 3.** Martensiittitransformaation (a) sovittuminen joko dislokaatioliukumisen (b) tai kaksostuminen avulla (c)[4].



**Kuva 4.** Martensiittitransformaatio. A ja B alueilla keskenään erilainen orientaatio[4].

Kuvassa 4 on esitettyä martensiittitransformaatio. Kuvassa olevat alueet A ja B ovat muuten vastaavat, mutta niiden orientaatio on eri eli ne ovat eri variantteja. Koska martensiittifaasilla on alhaisempi symmetrisyys kuin kantafaasilla, voi se leikkautua kantafaasista 24:llä eri orientaatiovariantilla, jotka ovat keskenään kaksoisorientaatioissa. 24 habit-tasovarianttia saadaan, kun kuutiollisessa kiteessä on yhteensä kuusi tiivispakkauksellista oktaedritasoa ja jokaisella tasolla on kaksi kaksosen leikkautumissuuntaa. Myös leikkautuminen voi tapahtua toisessa suunnassa, jolloin kaikkiaan on siis olemassa 24 habit-tasovarianttia, jotka kaikki voivat muodostua yhdestä austeniittifaasista.[3, 4]

Nämä habit-tasovariantit ovat siis kaksosia toisilleen ja ne muodostavat kahden tai neljän variantin yhdistelmiä. Tätä kutsutaan martensiitin itsesovittumiseksi ja se vähentää leikkautumisesta aiheutuneita jännityksiä. Habit-tasovariantteja erottavat toisistaan kaksosrajat, jotka voivat liikkua jännityksen alaisena. Tällöin tietyn orientaation omaava muokkausjännitykseen nähden edullisimmassa asennossa oleva variantti alkaa kasvaa niin, että koko kide tulee yksi varianttiseksi. Jos leikkautunut martensiittivariantti on kristallografisesti identtinen alkuperäisen variantin kanssa, voidaan se palauttaa alkuperäiseen muotoonsa austeniittifaasiksi nostamalla lämpötilaa niin, että tapahtuu käänteinen transformaatio.[3, 4]

### 1.1.2 Jännityksen synnyttämä martensiitti

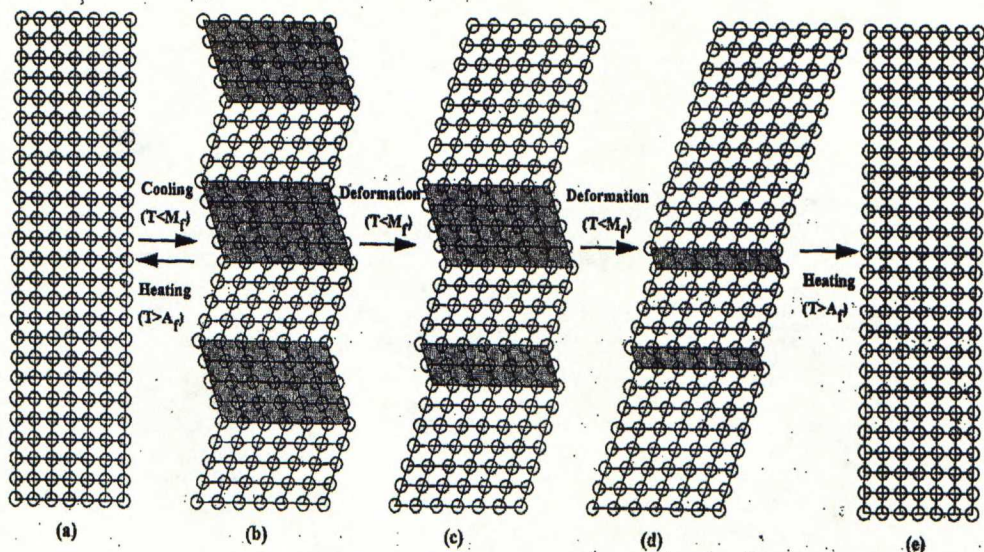
Yksiaksiaalinen jännitys edesauttaa aina martensiittitransformaatiota, jolloin voidaan  $A_s$ -lämpötilan yläpuolellakin saada martensiittia. Tätä kutsutaan jännityksen synnyttämäksi martensiitiksi. Martensiittia syntyy, kun ylitetään tietty kriittinen jännitys. Kriittinen jännitys riippuu lämpötilasta. Koska austeniittifaasi on stabiilimpi korkeammissa lämpötiloissa, niissä vaaditaan suurempaa jännitystä martensiitin synnyttämiseen. Materiaaleilla on yksilöllinen  $M_d$ -lämpötila, jonka yläpuolella jännityksellä ei enää saada aikaan martensiittia. Myös käänteisen transformaation yhteydessä austeniitta voi muodostua  $A_s$ -lämpötilan alapuolella jännityksen vaikutuksesta aina  $A_d$  -lämpötilan yläpuolelle asti.[4-6]



### 1.1.3 Muisti-ilmiön mekanismi

Muisti-ilmiö tapahtuu martensiittitransformaation välityksellä joko muokkauksen tai lämpötilan vaikutuksesta. Muisti-ilmiölle välttämättömät olosuhteet ovat kristallografisesti palautuva martensiittitransformaatio ja muodonmuutos ilman dislokaatioliukumista. Muisti-ilmiö tapahtuu, kun muistimateriaalia muokataan  $M_f$ -lämpötilan alapuolella tai  $M_f$  ja pääsääntöisesti  $A_s$ -lämpötilojen välissä (kuva 1). Jännityksen synnyttämää martensiittia voi kuitenkin muodostua aina  $M_d$ -lämpötilaan asti. Muistimetalli palautuu takaisin alkuperäiseen muotoonsa, kun lämpötila nostetaan yli  $A_f$ -lämpötilan ja käänteinen transformaatio tapahtuu. Lämpötila-alueella on jonkin verran vaikutusta muisti-ilmiön mekanismiin.[3, 4]

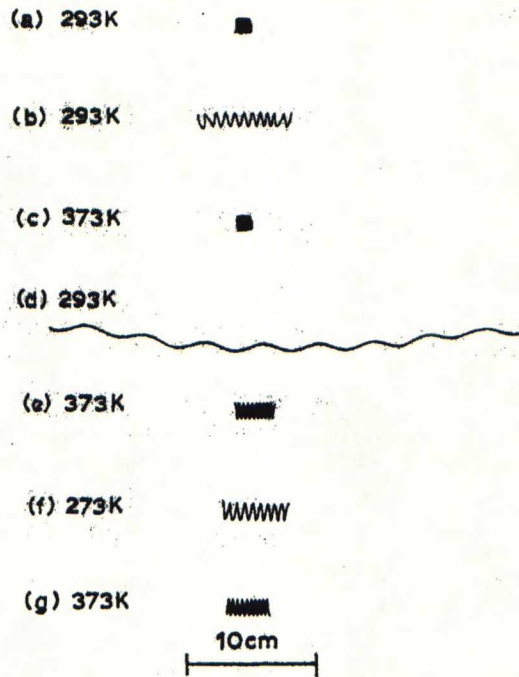
Tarkastellaan ensin yksikiteistä faasia  $M_f$ -lämpötilan alapuolella, jolloin se on martensiittinen. Martensiitti muodostuu useista kaksosvarianteista, joten ulkoisen jännityksen vaikutuksesta kaksosrajat voivat liikkua. Riittävän suuren jännityksen kohdistuessa materiaaliin, muuttuu sen rakenne kokonaan yksittäisvariantiksi. Kuvassa 5 on esitetty havainnollisesti, miten austeniittifaasi muuttuu martensiittifaasiksi  $M_f$ -lämpötilan alapuolella ja lämmitettäessä uudelleen  $A_f$ -lämpötilan yläpuolelle takaisin austeniittifaasiksi. (kuva 5a-b). Jännityksen alaisena edullisimmassa asennossa jännityksen nähden oleva variantti alkaa kasvaa muiden kustannuksella ja lopulta martensiittifaasista tulee yksivarianttinen (kuva 5c-d). Tämän jälkeen, jos materiaali kuumennetaan yli  $A_f$ -lämpötilan, tapahtuu käänteinen transformaatio (kuva 5e). Edellyttäen, että käänteinen transformaatio on kristallografisesti palautuva ja ettei muodonmuutosta ole tapahtunut dislokaatioliukumien avulla, saa materiaali alkuperäisen muotonsa. Kristallografisesti palautuva tarkoittaa, että kiderakenne ja orientaatiot ovat samat kuin alkuperäisellä austeniittifaasilla (kuva 5a).[3, 4]



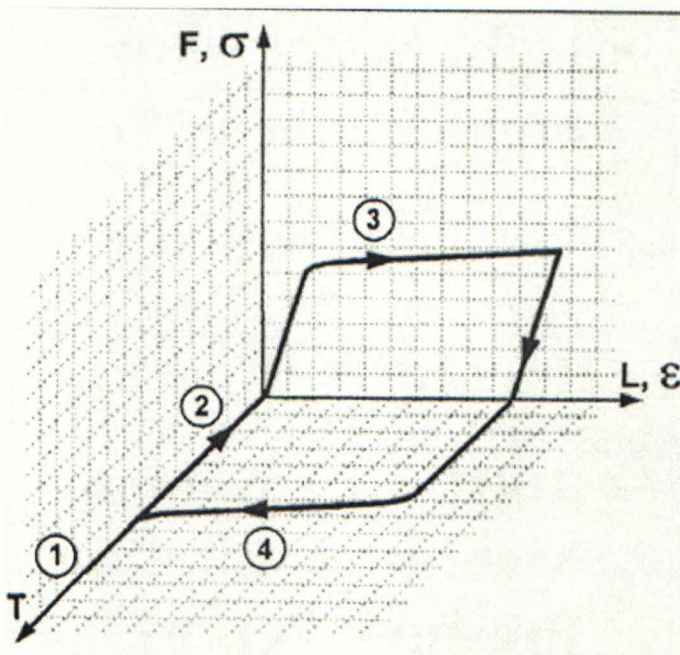
**Kuva 5.** Muisti-ilmiön mekanismi[4].

Edellä kuvatun kaltaista muisti-ilmiötä sanotaan yksisuuntaiseksi, koska siinä materiaali muistaa muotonsa vain austeniittifaasin alueella. Kaksisuuntaisessa muisti-ilmiössä materiaali muistaa muotonsa molemmissa faaseissa. Kaksisuuntainen muisti-ilmiö saadaan aikaan, kun materiaaliin kohdistuu jännitys, joka saa aikaan dislokaatioita. Nämä dislokaatiot stabiloivat martensiitin rakennetta ja ne säilyvät käänteisen transformaatiolämpötilankin yläpuolella. Tällöin materiaali ei palaudu samanlaiseksi austeniittifaasiksi kuin aiemmin. Jäähdytyksen aikana jännityskenttä näiden dislokaatioiden ympärillä synnyttää tietyn habit-tasovariantin ja materiaali saa alkuperäisen muotonsa martensiittifaasissa. Tämän jälkeen lämmitettäessä ja jäähdytettäessä materiaalia vuorotellen sekä austeniitti- että martensiittifaasien välillä, vaihtelee sen muoto näiden kahden tilan välillä. Kaksisuuntainen muisti-ilmiö eroaa yksisuuntaisesta muisti-ilmiöstä myös siinä, että se voi tapahtua ilman ulkopuolista jännitystä. Kuvassa 6 on esitetty sekä yksisuuntaisen että kaksisuuntaisen muisti-ilmiön efektit.[3, 4]



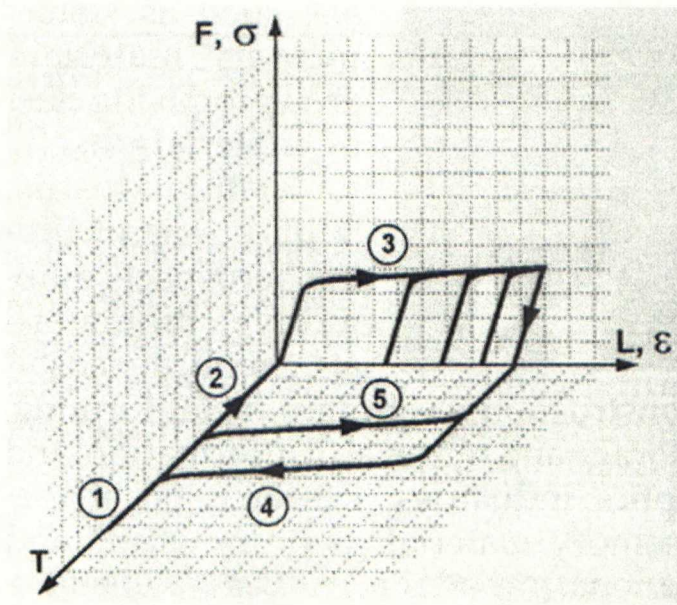


**Kuva 6.** Yksi- ja kaksisuuntaisen muisti-ilmiön efekti. Kohdat a-c esittävät yksisuuntaista muisti-ilmiötä ja kohdat d-g kaksisuuntaista muisti-ilmiötä[4].



**Kuva 7.** Yksisuuntainen muisti-ilmiö.  $F$  = voima,  $\sigma$  = jännitys,  $L$  = pituus,  $\epsilon$  = venymä ja  $T$  = lämpötila.[1]

Kuvissa 7 ja 8 on havainnollisesti esitettyä lämpötilan, venymän ja voiman funktiona yksi- ja kaksisuuntainen muisti-ilmiö. Yksisuuntaisessa muisti-ilmiössä kuvassa 7 muodostuu ensin martensiittia, kun kappaletta jäähdytetään austeniittiselta alueelta ilman kappaleeseen kohdistuvaa jännitystä ja venymää (kuvassa kohdat 1 ja 2). Tämän jälkeen voiman kohdistuessa kappaleeseen vakio­lämpötilassa se venyy martensiitin reorientoitumisen myötä (kuvassa kohta 3). Poistettaessa vaikuttava voima, kappaleeseen jää venymä, joka palautuu, kun kappale lämmitetään austeniittialueelle ilman vaikuttavaa voimaa (kuvassa kohta 4).[1]



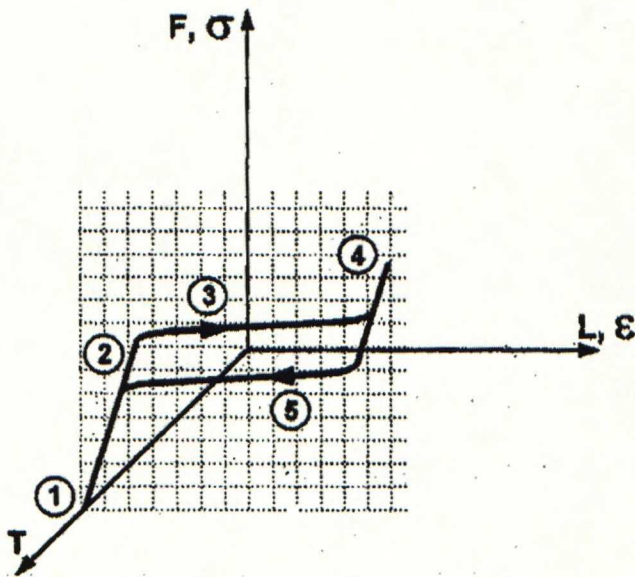
**Kuva 8.** Kaksisuuntainen muisti-ilmiö  $F$  = voima,  $\sigma$  = jännitys,  $L$  = pituus,  $\varepsilon$  = venymä ja  $T$  = lämpötila.[1]

Kaksisuuntaisessa muisti-ilmiössä, joka nähdään kuvassa 8, alku tapahtuu samalla tavalla kuin yksisuuntaisessa muisti-ilmiössä (kuvassa kohdat 1 ja 2). Tämän jälkeen näytettä koulutetaan kohdistamalla siihen vuoronperään voima ja päästämällä se pois vakio­lämpötilassa tai vastaavasti vaihtelemalla lämpötilaa vakiovoiman vaikutuksen alaisena (kuvassa kohta 3). Molemmilla tavoilla päästään samaan lopputulokseen. Tämän jälkeen kappale muuttaa muotoaan koulutetun muodon ja alkuperäisen muodon välillä pelkästään vaihtelemalla lämpötilaa.[1]



### 1.1.4 Superelastisuus

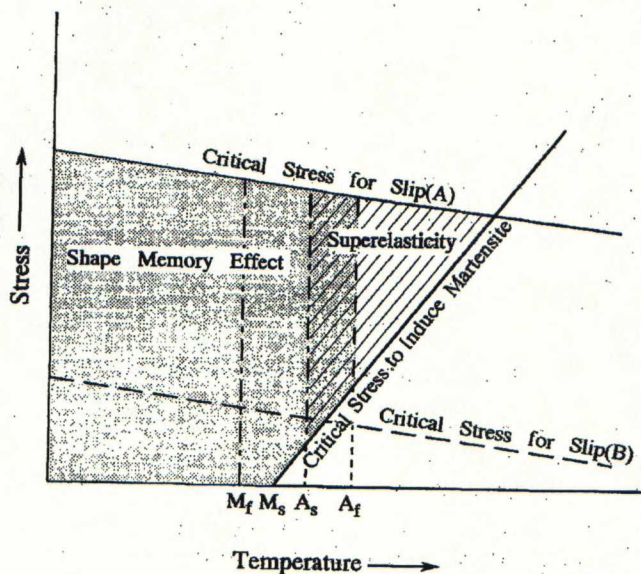
Superelastisuus ilmenee, kun näyte on voiman vaikutuksen alaisena austeniittialueella, koska tällöin näytteeseen muodostuu jännityksen synnyttämää martensiittia[3]. Superelastisuuden vaikutuksesta voi metalli venyä ja palautua vastaavasti kuin elastisella alueella, mutta materiaaliin voidaan kohdistaa huomattavasti suurempia voimia. Kuvassa 9 on esitettyinä lämpötilan, venymän ja voiman funktiona superelastinen käyttäytyminen. Superelastisen käyttäytymisen ajan lämpötila on vakiona austeniittisella alueella (kuvassa kohta 1). Ensin voiman noustessa tapahtuu normaalia elastista venymistä (kuvassa kohta 2). Tietyllä jännityksellä materiaaliin alkaa muodostua martensiittia, jolloin venymä kasvaa huomattavasti pienellä voiman kasvulla (kuvassa kohta 3). Kun kaikki kyseisissä olosuhteissa syntyvä martensiitti on materiaaliin muodostunut, jatkuu normaali elastinen venyminen kasvavan voiman funktiona (kuvassa kohta 4). Tämän jälkeen, kun voimaa aletaan pienentämään takaisin nollaan, tapahtuu täydellinen venymän palautuminen, koska austeniitin elastinen venymä palautuu ja jännityksen synnyttämä martensiitti on stabiili ainoastaan jännityksen alaisena (kuvassa kohta 5).[1]



**Kuva 9.** Superelastinen käyttäytyminen.  $F$  = voima,  $\sigma$  = jännitys,  $L$  = pituus,  $\varepsilon$  = venymä ja  $T$  = lämpötila.[1]

Kuvasta 10 nähdään muisti-ilmiön ja superelastisuuden alueet jännitys-lämpötilakuvaajassa. Kuvassa positiivisen kulmakertoimen omaava suora esittää

jännityksen indusoiman martensiitin muodostamiseen tarvittavan kriittisen jännityksen rajaa lämpötilan suhteen. Tätä kyseistä kriittistä jännitystä nimitetään myös transformaatiojännitykseksi, koska se synnyttää austeniittifaasiin martensiittia. Negatiivisen kulmakertoimen omaavat suorat A ja B esittävät kriittistä jännitystä, joka aiheuttaa dislokaatioliukumisen. Jännityksen pitää siis olla alle dislokaatioliukumisen aiheuttavan kriittisen jännityksen, jotta muisti-ilmiö tai superelastisuus esiintyy. Dislokaatioliukumisen tapahtuessa ei muodonmuutosta saada palautumaan lämmityksellä tai jännityksen vapauttamisella. Superelastisuutta ei myöskään tapahdu, jos kriittinen jännitys dislokaation syntymiseen on suoran B mukainen, koska tällöin dislokaatioliukuminen tapahtuu ennen kuin jännityksen synnyttämää martensiittia voi muodostua. Kuvasta 9 nähdään myös hyvin, että superelastisuus tapahtuu  $A_f$ -lämpötilan yläpuolella ja muisti-ilmiö  $A_s$ -lämpötilan alapuolella.  $A_s$ - ja  $A_f$ -lämpötilojen välillä molemmat ilmiöt tapahtuvat osittain.[4]



**Kuva 10.** Muisti-ilmiön ja superelastisuuden alueet jännitys-lämpötilakuvaajassa. Suora A esittää dislokaatioliukumiseen tarvittavaa kriittistä jännitystä korkean kriittisen jännityksen tapauksessa ja suora B matalan kriittisen jännityksen tapauksessa.[4]

Austeniittialueella superelastiseen puristumaan tarvittava transformaatiojännitys kasvaa huomattavasti lämpötilan noustessa, koska mitä korkeampi on lämpötila sitä



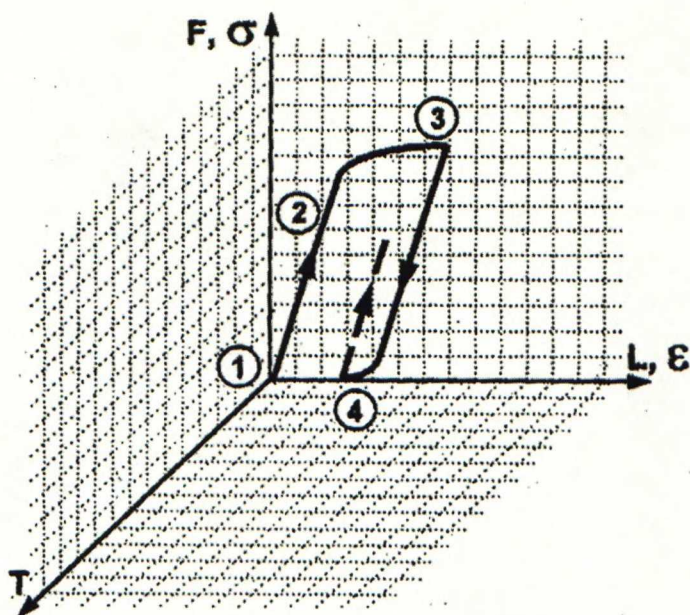
stabiilimpi on austeniittifaasi. Tällöin jännityksen synnyttämän martensiitin muodostumiseen tarvitaan suurempi mekaaninen jännitys. Jännityksen vaikutusta martensiittitransformaatioon voidaan analysoida käyttämällä Clasius-Clapeyronin kaavaa

$$\frac{d\sigma_{tr}}{dT} = -\frac{\Delta S}{\varepsilon_{tr} V_M} = -\frac{\Delta H^*}{\varepsilon_{tr} V_M T}, \quad (1)$$

jossa  $\sigma_{tr}$  on transformaatiojännitys,  $\varepsilon_{tr}$  on transformaatiovenymä,  $V_M$  on moolitilavuus,  $\Delta S$  on transformaation entropia tilavuusyksikköä kohden ja  $\Delta H^*$  on transformaation entalpia tilavuusyksikköä kohden.  $d\sigma_{tr}/dT$  saadaan transformaatiojännitys-lämpötilakuvaajasta ja  $\varepsilon_{tr}$  saadaan jännitys-venymäkuvaajasta.[4, 10, 11]

### 1.1.5 Kumimainen käyttäytyminen

Kumimainen käyttäytyminen muistuttaa tavallista elastista venymistä, mutta on ilmiönä monimutkaisempi ja laajuudeltaan suurempi. Se saadaan aikaiseksi, kun kappaletta vanhennetaan yli 14 tuntia martensiittisessä tilassa. Tällöin materiaalin käyttäytyminen muuttuu pseudoelastiseksi. Kuvassa 11 on esitettyä kumimainen käyttäytyminen. Siinä kappale on martensiittialueella ja voiman kohdistuessa siihen, tapahtuu martensiitin reorientoitumisen myötä venymistä (kuvassa kohdat 1, 2 ja 3). Venymä palautuu voiman vaikutuksen lakattua (kuvassa kohta 4). Palautumisen täydellisyyteen vaikuttaa materiaalin ominaisuudet ja palautuminen tapahtuu kaksosrajojen käänteisen liikkumisen myötä. Syitä, mitkä vaikuttavat kaksosrajojen palautuviksi tulemiseksi vanhennuksen jälkeen, ei kuitenkaan yksiselitteisesti tiedetä.[1, 4]



**Kuva 11.** Kumimainen käyttäytyminen.  $F$  = voima,  $\sigma$  = jännitys,  $L$  = pituus,  $\epsilon$  = venymä ja  $T$  = lämpötila.[1]

## 1.2 MSM-ilmiö

Magneettinen muisti-ilmiö esiintyy eräillä ferromagneettisilla muistimateriaaleilla. Näillä materiaaleilla voidaan saada magneettikentän vaikutuksesta aikaan jopa noin 6 % venyminen, kun materiaalin kiderakenne on tetragoninen[12, 13]. Magneettikenttä vaikuttaa materiaalin martensiittisen varianttirakenteen orientaatioon. Materiaalin ollessa kokonaan yhdessä variantissa aiheuttaa magneettikenttä tämän martensiittivariantin muuttumisen kaksosrajan liikkumisen myötä lähes täydellisesti toiseen varianttiin. Magneettikentän pyöriessä näytteen ympäri aiheuttaa varianttimuutos materiaalille myös vaihtuvan mittamuutoksen tiettyihin suuntiin. Jotta materiaali säilyttäisi tietyn variantin, siihen vaikuttaa myös vastavoima, joka on kohtisuorassa magneettikenttään nähden. Materiaalin kaksostumisvoiman pitää olla riittävän alhainen, että magneettikenttä pystyy aiheuttamaan varianttimuutoksen.[13-16]



### 1.3 Muistimateriaalit

Muistimateriaalit voivat olla metalleja, polymeerejä tai komposiitteja. Yleisimmin käytettyjä ovat metalliyhdisteet kuten NiTi-seokset, Cu- ja Fe-pohjaiset seokset sekä viime aikoina runsaasti tutkitut NiMnGa-seokset. Komposiiteissa muisti-ilmiö perustuu myös faasimuutoksiin kuten muistimetalleissakin. Alkuperäistä faasia muokataan, jolloin muokkausvoiman vaikutuksen jälkeenkin komposiitissa on venymää. Kuumentamalla venymä poistuu ja jäähtytyksen jälkeen komposiitti on alkuperäisessä muodossaan. Polymeereillä muisti-ilmiö sen sijaan poikkeaa selkeämmin metalliseosten muisti-ilmiöstä. Esimerkkinä voidaan mainita kumi, joka huoneenlämpötilassa venyy voiman vaikutuksesta huomattavasti ja palautuu entiselleen voiman vaikutuksen lakattua. Sen sijaan, jos kumi jäähdytetään venytetyssä tilassa, se ei palaudu entiselleen ennen kuin lämpötilaa nostetaan uudelleen lasiutumislämpötilan yli.[4]

Tässä työssä keskitytään kuitenkin ainoastaan muistimetalleihin ja niistäkin erityisesti NiMnGa-seoksiin, niiden rakenteeseen sekä ominaisuuksiin, koska ne olivat tutkittavana materiaalina. Myös muista muistimetalleista ja niiden ominaisuuksista kerrotaan hieman.

#### 1.3.1 NiMnGa-seokset

NiMnGa-seokset ovat ferromagneettisia muistimetalleja, joiden kiderakenne riippuu koostumuksesta ja lämpötilasta. Niiden kiderakenne austeniittisella alueella on  $L2_1$  järjestyksellinen Heusler-tyyppinen tilakeskeinen kuutiollinen. Martensiittinen kiderakenne NiMnGa-seoksilla voi olla tetragoninen ei-kerrostunut, tetragoninen 5-kerroksinen tai 7-kerroksinen ortorombinen. Myös 10- ja 14-kerroksisia martensiitin kiderakenteita on esitetty. Vääristyneen tetragonaalisen 5-kerroksisen kiderakenteen modulaatiojakso käsittää aina viisi  $(110)_p$  tasoa. Ortorombisen vääristyneen 7-kerroksisen kiderakenteen modulaatiojakso koostuu seitsemästä  $(110)_p$  tasosta. Curie-lämpötila  $T_c$  vaikuttaa muodostuvaan kiderakenteeseen. Ei moduloitunut tetragonaalinen kiderakenne esiintyy yleensä NiMnGa-seoksilla, joilla  $M_s > T_c$ . Jos  $M_s < T_c$  voi NiMnGa-seoksilla esiintyä myös 5-kerroksista ja 7-kerroksista kiderakennetta. 5-kerroksinen kiderakenne voi muodostua suoraan lämpötilan muutoksella austeniittifaasista. Aiemmin esitettiin että 7-kerroksinen kiderakenne saadaan muodostettua ainoastaan jännityksen vaikutuksella[17,20], mutta myöhemmin on todettu,

että 7-kerroksinen kiderakenne syntyy myös suoraan lämpötilan muutoksen kautta[22]. Martensiittisen kiderakenteen muuttumista toiseksi martensiittiseksi kiderakenteeksi sanotaan intermartensiittiseksi faasitransformaatioksi. Useilla 5-kerroksisen lähes tetragonaalisen kiderakenteen omaavilla materiaaleilla varianttien reorientaatioon tarvittava jännitys on alhainen, mikä on eräs edellytys toimivan MSM-ilmiön esiintymiseen.[17-22]

NiMnGa-seoksien martensiittifaasit voidaan saada sekä mekaanisen että magneettisen jännityksen avulla yksivarianttiseen tilaan kaksosrajojen liikkumisen avulla. MSM-ilmiö, eli että materiaali saadaan yksivarianttiseksi magneettikentän voiman vaikutuksesta, esiintyy useilla ferromagneettisilla materiaaleilla, joiden kaksosrajat tai martensiittiset väli­faasit ovat erittäin liikkuvia. Tällöin kaksosrajan liikkuminen vaatii vain vähän energiaa. Erityisesti 5-kerroksisen tetragonaalisen kiderakenteen omaavilla materiaaleilla varianttien reorientaatioon tarvittava jännitys on alhainen. Myös korkea magneettinen anisotrooppisuus on edellytys MSM-ilmiölle. Seoksien tilaa voidaan myös vaihdella kahden yksivarianttisen tilan välillä siten, että reorientaatio tapahtuu vuorotellen näytteen kahden suunnan välillä. Kolmanteen suuntaan reorientaatiota ei tapahdu. Laskennallinen maksimiarvo venymälle, joka syntyy kaksosrajan liikkumisen seurauksena tapahtuvasta transformaatiosta kahden yksivarianttisen tilan välillä tetragonaalisessa kiderakenteessa, saadaan kaavasta

$$\varepsilon_{\max} = 1 - \frac{c}{a}, \quad (2)$$

jossa  $\varepsilon_{\max}$  on laskennallinen maksimi venymä ja  $c$  sekä  $a$  ovat hilamittoja Tetragonaalisen NiMnGa-seoksen suurin teoreettinen venymä on 5,78%.[13, 19, 20, 23-26]

### 1.3.2 Muita ferromagneettisia muistimetalleja

NiMnGa-seosten lisäksi on olemassa esimerkiksi rautapohjaisia ferromagneettisia seoksia, kuten FePd, FePt ja FeNiCoTi, joilla on havaittu termoelastinen martensiittitransformaatio sopivan austeniittirakenteen lämpökäsittelyn jälkeen. Näillä rautapohjaisilla ferromagneettisilla muistiseoksilla esiintyy samalla tavalla kuin NiMnGa-seoksilla muisti-ilmiö, pieni transformaatiohystereesi ja superelastinen muodonmuutos.



Myös näillä seoksilla kaksosrajat ovat hyvin liikkuvia ja materiaali saadaan magnetikentässä yksivarianttiseksi ja joillakin näistä seoksista esiintyy myös MSM-ilmiö. Martensiittitransformaatio tapahtuu FePd- ja FePt-seoksilla pintakeskeisestä kuutiollisesta austeniittifaasista joko tilakeskeiseksi kuutiolliseksi martensiittifaasiksi tai tietyillä seossuhteilla pintakeskeiseksi tetragonaaliseksi martensiittifaasiksi.[4, 23, 27, 28]

### 1.3.3 Muita muistimetalleja

Muistimetalliseoksia on olemassa lukuisa määrä. NiTi-pohjaiset muistimetallit ovat sovellusten kannalta tärkein ryhmä tällä hetkellä. Ne ovat mekaanisilta ominaisuuksiltaan erinomaisia verrattuna kupari- tai rautapohjaisiin muistimetalleihin[29]. NiTi seoksilla on hyvät lujuus, sitkeys ja korroosionkesto-ominaisuudet sekä erinomainen muistiefekti. NiTi seoksilla muisti-ilmiö tapahtuu termoelastisena martensiittitransformaationa B2-rakenteellisesta  $\beta$ -austeniittifaasista R-faasin kautta monokliiniseksi B19'-faasiksi. Transformaatio voi myös tapahtua suoraan yksivaiheisena B2-faasista B19'-faasiksi. NiTi-seoksiin voidaan lisätä kolmanneksi aineeksi esimerkiksi kuparia, niobia tai palladiumia vahvistamaan haluttuja ominaisuuksia.[4]

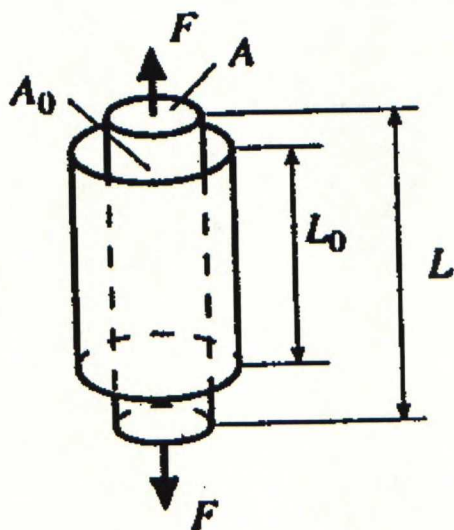
Kuparipohjaiset muistimetallit ovat NiTi-pohjaisia edullisempia ja niiden sähkön- ja lämmönjohtavuusominaisuudet ovat paremmat. Kuparipohjaisista muistimetalleista ovat käytössä CuZn-pohjaiset seokset ja CuAl-pohjaiset seokset. CuZn-pohjaisiin seoksiin lisätään yleensä jotain kolmatta alkuainetta nostamaan seoksen  $M_s$ -lämpötilaa lähemmäksi huoneen lämpötilaa sekä stabiloimaan  $\beta$ -faasia. CuAl-seoksilla martensiittitransformaatio tapahtuu DO<sub>3</sub>-austeniittifaasista 2H-ortorombiseksi martensiittifaasiksi.[4]

Rautapohjaisia muistimetalleja, joilla esiintyy termoplastinen martensiittitransformaatio, ovat muun muassa FeNiC- ja FeNiNb-seokset. Näillä martensiittitransformaatio tapahtuu pintakeskeisestä kuutiollisesta  $\gamma$ -austeniittifaasista tilakeskeiseksi tetragonaaliseksi martensiittifaasiksi  $\alpha'$ . Martensiittitransformaatio voi tapahtua myös  $\gamma$ -faasista jännityksen synnyttämään tiivispakkaukselliseen heksagoniseen  $\epsilon$ -faasiin kuten esimerkiksi FeMnSi-seoksilla.[4]

Termoplastiseen martensiittitransformaatioon perustuvan muisti-ilmiön aikaansaamiseksi on kaksi edellytystä. Muodonmuutoksen pitää tapahtua jännityksen synnyttämän martensiittitransformaation kautta ilman dislokaatioliukumisella tapahtuvaa soveltumista sekä venymän pitää olla täysin palautuva. Martensiitin pitää olla siksi tasomainen.[4]

## 1.4 Aineenkoetus

Aineenkoetuksella pyritään jäljittelemään olosuhteita, joihin materiaali joutuu käytössä. Mekaanisella testauksella saadaan tietoa materiaalin lujuusominaisuuksista ja käyttäytymisestä jännityksen alaisena. Tässä työssä käytettiin muistimateriaalien mekaanisten ominaisuuksien määrittämiseen puristuskoetta, jonka selventämiseksi kerrotaan metallin käyttäytymisestä jännityksen alaisena.[5, 9]



Kuva 12. Vetokoe[30].

### 1.4.1 Metallin käyttäytyminen jännityksen alaisena

Kuvassa 12 on sauvamainen metallikappale, johon kohdistuu leikkaustasoja vasten kohtisuorassa oleva voima  $F$ . Tämän voiman kappaleeseen muodostama jännitys saadaan kaavasta



$$\sigma = \frac{F}{A_0}, \quad (3)$$

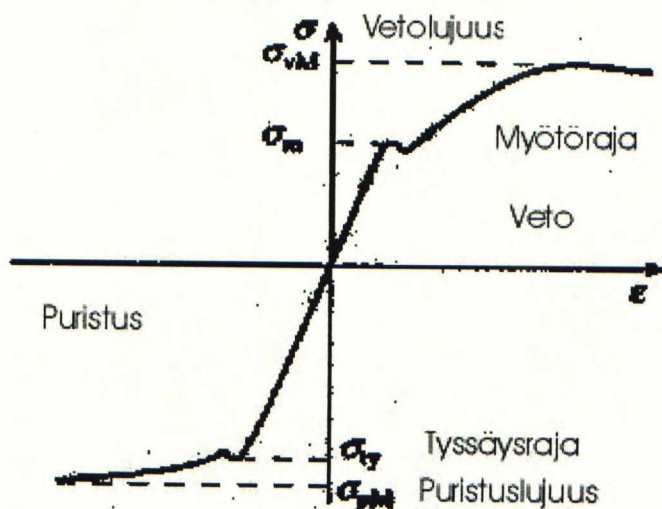
jossa  $A_0$  on sauvan alkuperäinen poikkipinta-ala. Tätä nimitetään tekniseksi vetojännitykseksi. Todellinen vetojännitys saadaan kun voima  $F$  jaetaan sauvan muuttuvalla poikkipinta-alalla  $A$ . Vastaavasti kuvassa 12  $L_0$  on sauvan alkuperäinen pituus ja  $L$  sauvan muuttunut pituus. Näiden erotus on sauvan venymä  $\varepsilon$ . Voiman  $F$  vaikuttaessa päinvastaiseen suuntaan kuin kuvassa 12, on jännitys puristusjännitystä ja tällöin puristettavan kappaleen muodonmuutosta kutsutaan puristumaksi. Jatkossa on huomioitava, että koska työssä käytettiin puristuskoetta niin materiaalien muodonmuutos on puristumaa.[30]

Jännityksen kohdistuessa metalliin tapahtuu ensin elastista venymistä, joka palautuu, kun jännitys poistuu. Tietyn metallille ominaisen jännityksen ylittyessä ei venymä enää palaudu kokonaan, vaikka jännitys poistuisikin. Tällöin tapahtuu pysyvä eli plastinen venyminen. Kuvassa 13 on tyypillinen veto-/puristusjännitysvenymäpiirros, johon on merkitty venymis- eli myötöraja  $\sigma_m$  sekä puristukselle vastaava tyssäysraja  $\sigma_{ty}$  sekä veto- ja puristuslujuudet  $\sigma_{vM}$  ja  $\sigma_{pM}$ , joista voidaan käyttää yhteistä nimitystä murtolujuus  $\sigma_M$ . [30, 31]

Elastisella alueella jännitys on myötörajaan asti on suoraan verrannollinen venymään  $\varepsilon$  Hooken lain mukaisesti

$$\sigma = \frac{E}{\varepsilon}, \quad (4)$$

missä  $E$  on aineelle ominainen kimmokerroin.[30]



Kuva 13. Veto-puristus jännitys-venymäpiirros[30].

#### 1.4.2 Puristuskoe

Puristuskoe suoritetaan vakiolämpötilassa ja vakio muodonmuutosnopeudella[30]. Näyte asetetaan kahden laatan väliin ja puristetaan samalla, kun mitataan jännitystä venymän funktiona[31]. Puristuskokeessa on vältettävä kappaleen nurjahtamista. Kun sauvamaista kappaletta puristetaan niin, että sen päähän kohdistuu voima ja toinen pää on paikallaan, voiman saavuttaessa tietyn kriittisen rajan  $F_{kr}$  syntyy sauvaan taipuma sivusuunnassa ja kappale nurjahtaa[30]. Nurjahdus voidaan välttää mitoittamalla näytekappale oikein. Kriittinen jännitys  $\sigma_{kr}$  lieriömäisen kappaleen nurjahtamiseen saadaan johdettua Eulerin yhteydestä muotoon

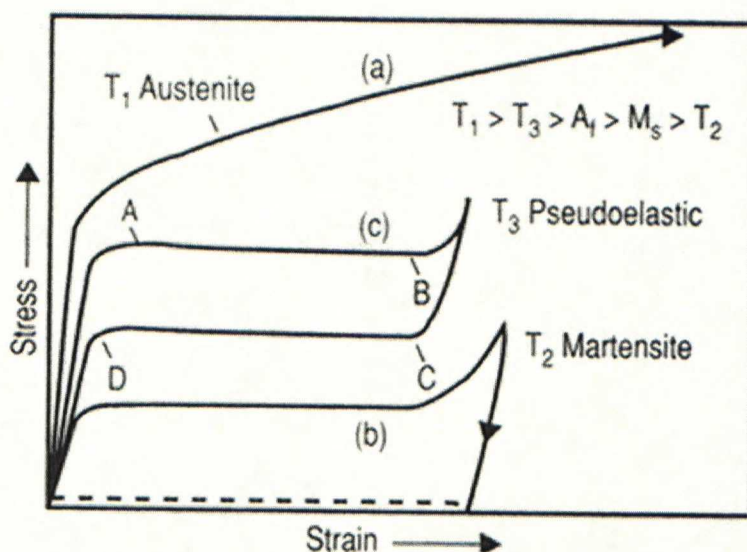
$$\sigma_{kr} = \left[ \frac{\pi^2 n}{4 \left( \frac{h}{d} \right)^2} \right]^n \times K, \quad (5)$$

jossa  $n$  on muokkauslujittumiseksponentti ja  $K$  on vakio, mitkä saadaan teknisestä jännitys-venymäkuvaajasta.  $h$  on kappaleen korkeus ja  $d$  säde. Yhtälöstä nähdään, että nurjahtamisen mahdollisuus kasvaa, kun  $h/d$  suhde kasvaa. Metallisille materiaaleille ASTM metodi E 9-70 (1973) suosittaa suhteeksi arvoa 3. Myös laatan muotoisilla kappaleilla on nurjahdusvaara.[33]

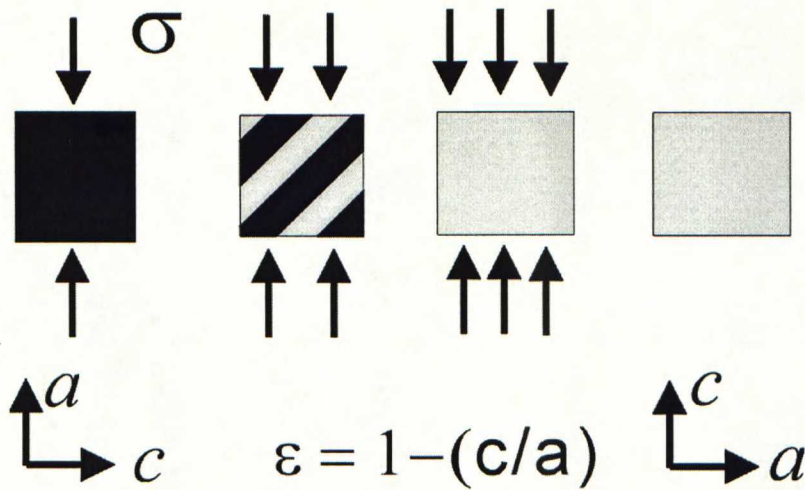


### 1.4.3 Tyypillisen muistimetallin käyttäytyminen puristuksessa

Kuvan 13 jännitys-puristumakuvaaja on tyypillinen esimerkiksi teräkselle. Kuten edellä on kerrottu ja esitetty, niin muistimetalleilla jännitys-venymä/puristumakuvaajat ovat muodoltaan yleensä erilaisia kuin esimerkiksi teräksillä. Tämä johtuu muistimateriaalin muisti-ilmiöstä ja pseudoelastisuudesta. Kuvassa 14 on esitetty pelkistetysti tyypillisen muistimetallin käyttäytymistä jännityksen alaisena eri lämpötila-alueilla. Pseudoelastinen käyrä kuvaa tyypillistä superelastista käyttäytymistä.[30, 34]



**Kuva 14.** Tyypillinen jännitys-venymä/puristumakuvaaja muistimetalleille. (a) Lämpötilassa  $T_1$  ( $T_1 > T_3 > A_f$ ) jännityksen synnyttämää martensiittia ei enää synny. (b) Lämpötilassa  $T_2$  ( $T_2 < M_s$ ) pseudoelastinen käyttäytyminen eli yleensä jännityksen alaisena superelastinen käyttäytyminen. (c) Lämpötilassa  $T_3$  ( $T_3 < M_s$ ) martensiittialueella tapahtuva jännityksen aiheuttamasta kaksosrajojen liikkumisesta johtuva venyminen.[34]

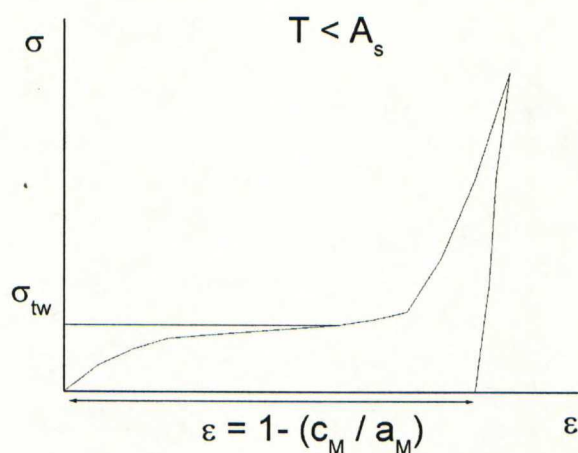


**Kuva 15.** Muistimetallin käyttäytyminen jännityksen alaisena.  $\sigma$  = jännitys,  $\varepsilon$  = puristuma,  $c$  ja  $a$  = hilamitat.

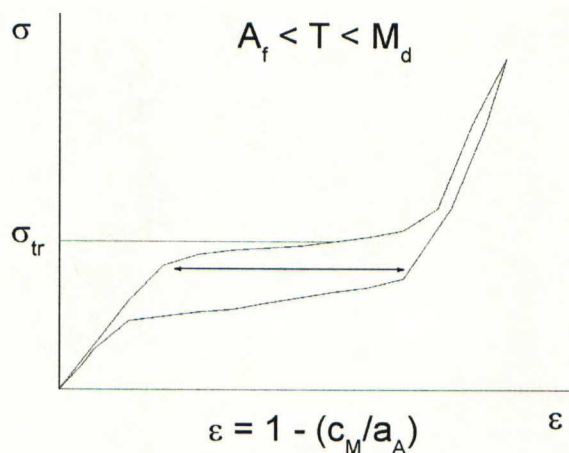
Kuvassa 15 on esitetty mitä muistimetallille tapahtuu jännityksen alaisena [100] suuntaan puristettuna. Kaava (2) esitti laskennallisen maksimivenymän muistimetallille. Martensiittialueella  $c$  ja  $a$  ovat martensiittirakenteen hilamittoja  $c_M$  ja  $a_M$ . Austeniittialueella puolestaan  $c$  on samoin hilamitta martensiittialueella  $c_M$ , mutta  $a$  taas austeniittialueella  $a_A$ . Kuvasta 15 nähdään, että puristus suuntaan  $a$  saa venymän aikaan suunnassa  $c$ , koska materiaali muuttuu kaksosrajojen liikkeen kautta yksivarianttiseksi. Tällöin myös  $a$  ja  $c$  suunnat vaihtuvat.[4, 19, 20]

Kuvassa 16 nähdään tyypillinen jännitys-puristumakuvaaja muistimetallille martensiittialueella. Kuvassa  $\sigma_{tw}$  tarkoittaa kaksosrajan liikkumiseen tarvittavaa jännitystä. Tasaisen osuuden jälkeen, kun kaksosrajan liikkumisen myötä materiaali on tullut yksivarianttiseksi, käyttäytyy materiaali jälleen kimmokertoimen mukaisesti. Jännityksen poistuessa venymä jää pysyväksi, ellei materiaaliin kohdisteta vastakkaissuuntaista jännitystä.[4, 34]





**Kuva 16.** Tyypillinen muistimetallin jännitys-puristumakuvaaja martensiittialueella.  $\sigma$  = jännitys,  $\sigma_{tw}$  = kaksostumisjännitys  $\varepsilon$  = puristuma,  $c_M$  ja  $a_M$  = hilamitat martensiittialueella.



**Kuva 17.** Tyypillinen muistimetallin jännitys-puristumakuvaaja austeniittialueella.  $\sigma$  = jännitys,  $\sigma_{tr}$  = transformaatiojännitys  $\varepsilon$  = puristuma,  $c_M$  = hilamitta martensiittialueella ja  $a_A$  = hilamitta austeniittialueella.

Austeniittialueella tyypillinen superelastinen jännitys-puristumakuvaaja muistimetallille on esitetty kuvassa 17. Tällöin materiaali käyttäytyy aluksi normaalisti

kimmokertoimen mukaisesti, kunnes tietyllä jännityksellä  $\sigma_{ir}$  eli transformaatiojännityksellä alkaa materiaaliin muodostua jännityksen synnyttämää martensiittia. Tämä ei ole stabiilia vaan palautuu jännityksen vapautuessa. Kun martensiittia on muodostunut kyseisissä olosuhteissa syntyvä määrä, alkaa puristuma kasvaa jälleen normaalisti.[4, 34]

## **1.5 Työn tavoitteet**

Tässä työssä oli tavoitteena tutkia NiMnGa-seosten käyttäytymistä jännityksen alaisena puristuskokeen avulla. Työ keskittyi kaksostumisjännityksen selvittämiseen puristuksessa martensiittialueella ja jännityksen indusoiman martensiitin transformaatiojännityksen selvittämiseen austeniittialueella eri koostumuksellisilla NiMnGa-seoksilla. Myös jännityksen aiheuttamaa puristumaa ja superelastisuutta eri lämpötiloissa tarkasteltiin samoin kuin puristussuunnan vaikutusta kakostumisjännitykseen ja venymään. Työ suoritettiin puristuskonetta ja nestekiertolaitetta apuna käyttäen.



## 2 Koemenetelmät

Viiden koostumukseltaan erilaisen NiMnGa-muistimetalliseoksen mekaanisia ominaisuuksia tutkittiin puristuskokeen avulla tarkoituksena selvittää materiaalien kaksostumisjännityksiä. Kokeilla pyrittiin selvittämään, miten näytemateriaalit käyttäytyvät jännityksen alaisena eri lämpötiloissa. Tässä on selostettu näytemateriaalien ominaisuuksia, niiden valmistelu näytteiksi, koejärjestelyjä ja kokeiden suorittamista.

### 2.1 Näytemateriaalit

Näytemateriaaleina oli viisi koostumukseltaan erilaista NiMnGa-seosta. Näytteet sahattiin lämpökäsittellyistä orientoiduista tangoista ja materiaaleilla on toisistaan eroavat transformaatiolämpötilat ja ominaisuudet. Taulukossa 1 on annettu kyseisten materiaalien transformaatiolämpötilat ja siitä nähdään että näytemateriaalien joukossa on sekä matala- että korkealämpötilaseoksia. Transformaatiolämpötilat on selvitetty kalorimetrisella ja magneettisen susceptibiliteetin mittauksilla MSM-tutkimusprojektin puitteissa.

**Taulukko 1.** *Materiaalien transformaatiolämpötilat. Osalla materiaaleista esiintyy intermartensiittisiä transformaatioita.*

Materiaali	$M_s$ (K)	$M_f$ (K)	$A_s$ (K)	$A_f$ (K)
1	308,0	306,0	315,0	318,0
2*	304,8	298,8	316,0	318,0
3	397,9	391,3	402,5	407,9
4*	324,3	321,0	331,5	335,0
5*	343,6	338,0	349,7	354,1
* intermartensiittisiä transformaatioita				

## **2.2 Näyttemateriaalien käsittely ja koekappaleiden valmistus**

Aluksi tankoina oleville näyttemateriaaleille suoritettiin lämpökäsittely. Materiaaleilla 2, 4 ja 5 vakuumiampulliin laitettuja näytteitä pidettiin kaksi päivää 1273 K ja sen jälkeen kolme päivää 1073 K, minkä jälkeen ne ilmajäähdytettiin ampullissa. Materiaalit 1 ja 3 päällystettiin suojamaalilla ja pidettiin argonissa 20 tuntia 1253 K:ssä ja jäähdytettiin uunin mukana 423 K. Lämpökäsittelyn jälkeen näytteet orientoitiin [100] suuntaan, jotta näytekappaleet voitiin sahata tangosta sen mukaisesti ja tiedettiin, mihin kidesuuntaan niitä puristetaan. Orientoimisen jälkeen tangoista leikattiin siivuja, joista sahattiin suorakulmaisia näytekappaleita orientaation mukaisesti. Leikkauksen jälkeen halutun kokoiset näytekappaleet hiottiin hiekkapaperilla. Näytteiden sivut pyrittiin pitämään yhdensuuntaisina, niin että vastakkaisilla tahkoilla ei olisi yli kolmen sadasosamillin paksuuseroja. Hiomisen jälkeen näytteen kiillotettiin elektrolyytisesti huoneenlämmössä 25 %:ssa  $\text{HNO}_3$ :ssa.

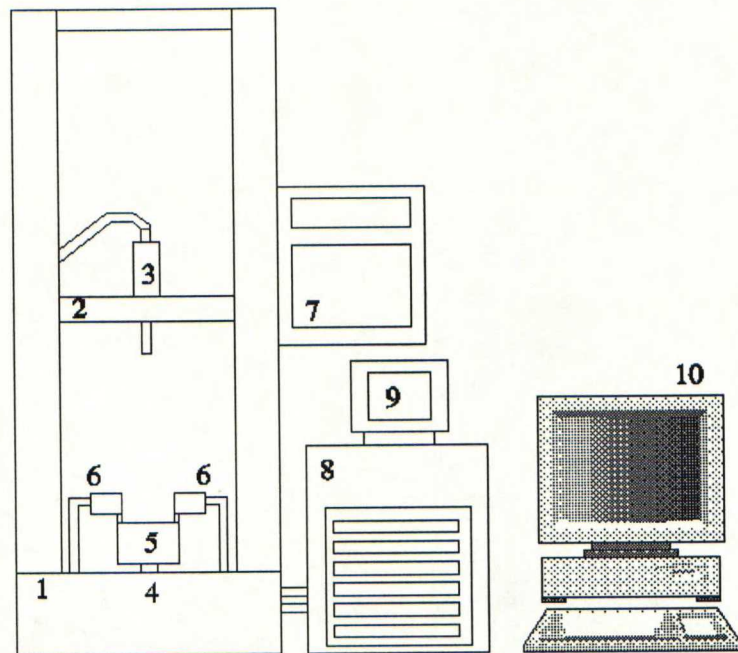
## **2.3 Puristuskoejärjestelyt**

Puristuskokeet suoritettiin kuvassa 18 esiteltävällä Lloyd Instrumentsin L 1000R veto- / puristuskoneella. Veto- / puristuskone koostuu laitteen rungosta, lukitusrenkaasta, johon on liitetty näytteenpidinastia sekä liikkuvaan kelkkaan kiinnitettävästä voima-anturista. Konetta voidaan ohjata joko ohjausmodulilla tai siihen liitettyllä tietokoneella, joka myös tallentaa mittausdatan. Veto- / puristuskoneeseen on yhdistetty Julabo FP 50-HP lämmitys- / nestekiertoalaitteisto, jolla koeolosuhteiden lämpötilaa voitiin vaihdella. Se koostuu nestesäiliöstä ja ohjausyksiköstä, jolla voidaan määrittää halutut lämpötilaohjelmat, sekä nestekiertoletkuista, joilla veto- / puristuskoneen näytteenpidinastian neste saatiin lämmitettyä haluttuun lämpötilaan.

Puristukset suoritettiin 5 kN voima-anturia käyttäen. Tämä aiheutti hieman mittatarkkuuden heikkenemistä lähinnä martensiittialueella tehdyissä puristuksissa, koska tällöin käytetyt voimat olivat melko alhaisia. Voima-anturissa on jännitysvenymäliuska, joka mittaa muodonmuutoksen ja jonka pohjalta tiedot tallentuvat tietokoneelle. Näytteen muodonmuutokset mitattiin myös puristusten välissä mikrometrillä joko tuhannesosa- tai sadasosamillien tarkkuudella ottamalla keskiarvo aina vähintään viidestä mittauksesta.



Käsin suoritettua mittausta ei kuitenkaan voitu tehdä kuin huoneenlämpötilassa suoritettavissa puristuksissa, ettei näytteelle olisi tapahtunut faasitransformaatioita puristusten välissä.



**Kuva 18.** Veto- / puristuskoelaitteisto. Laitteiston osat: 1. Koneen runko, 2. Kelkka, 3. Voima-anturi, 4. Lukitusrengas, 5. Näytteenpidinastia, 6. Nestekierto-putket, 7. Ohjausmoduli, 8. Nestesäiliö, 9. Nestekierto-ohjain, 10. Ohjaustietokone.

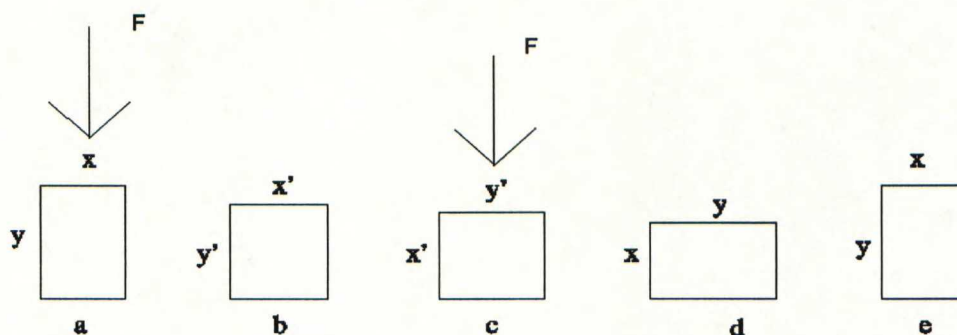
## 2.4 Puristuskokeiden suoritus

Puristuskokeet suoritettiin siten, että ensin orientoitu näyte saatettiin yksivarianttiseksi magneettikentässä. Magneettikentässä selvitettiin myös minkä akseleiden suuntaisesti näytteen variantit vaihtavat suuntaa eli käytännössä, mihin suuntiin näytettä puristettaessa tapahtuu venymää. Tämän jälkeen näytekappale mitattiin ja asetettiin näytteenpidinastiaan niin, että puristussuunnaksi valittiin se, jonka mukaisesti

näyte oli magneettikentässä kääntynyt. Näyte asetettiin astiaan kahden kovametallilaatan väliin. Tämän jälkeen puristuskoneen voima-anturi ajettiin hitaasti kiinni kovametallilaattaan, minkä jälkeen valittiin varsinainen puristusohjelma, jolla mittaus suoritettiin. Halutunlainen puristusohjelma voitiin syöttää tietokoneelle antamalla tarvittavat arvot, kuten puristusnopeus, maksimivoima tai -venymä sekä näytteen mitat. Ohjelma voitiin myös tehdä useampi vaiheiseksi, jolloin saatiin mitattua yhtäperää puristuksen lisääminen ja vähentäminen.

Puristusmittauksen jälkeen tulokset tallennettiin ja näytteen koko mitattiin uudelleen. Näyte asetettiin näyteastiaan uudelleen ja puristussuunnaksi valittiin eniten ei-puristetuista suunnista kasvanut sivu. Tämän jälkeen puristus suoritettiin uudelleen vastaavalla tavalla ja näytteen koko mitattiin jälleen. Tällä tavalla samaa näytettä voitiin puristaa useasti kääntämällä vain näytekappale jokaisen puristuksen jälkeen. Kuvassa 19 on esitetty havainnollisesti, miten näytteen mitat muuttuivat ja miten näytettä käännettiin puristusten välillä. Kuvasta nähtävät suunnat  $x$  ja  $y$  muuttuivat puristuksen vaikutuksesta huomattavasti, mutta kolmas suunta  $z$  pysyi ennallaan eli oli ns. kuollut suunta. Aiemmin kappaleessa 1.4.3 on esitetty teoriapuoli kyseiselle käyttäytymiselle. Puristus tapahtui  $[100]$  suuntaan.





**Kuva 19.** Näytteen puristaminen. Näytettä puristetaan voimalla  $F$  (a.), jolloin mitat muuttuu (b.) ( $x \rightarrow x'$   $y \rightarrow y'$ ,  $x < x'$  ja  $y > y'$ ). Tämän jälkeen näyte käännetään ja puristetaan toiseen suuntaan voimalla  $F$  (c.), jolloin mitat palautuvat alkuperäisiksi (d.) ( $x' \rightarrow x$   $y' \rightarrow y$ ). Seuraavaksi näyte taas käännetään ja puristamiskoetta jatketaan vastaavalla tavalla (e.)

Koska näytteen mitat palautuivat jokaisen puristuskerran jälkeen hyvin tarkasti samoiksi kuin ne olivat edellisen samaan suuntaan tapahtuneen puristuksen jäljiltä, näytettä ei tarvinnut mitata erikseen jokaisen puristuksen jälkeen. Näytteen mitat saatiin arvioitua hyvin tarkasti sen jälkeen, kun oli suoritettu muutama puristus ja näytteen koon mittaus. Tarkemmat tulokset olisi saatu, jos olisi ollut mahdollisuus mitata näyte jokaisen puristuksen jälkeen samassa lämpötilassa kuin puristus suoritettiin, mutta siihen ei ollut mahdollisuutta. Näytteen ottaminen pois näytteenpidinastiasta olisi aiheuttanut muutoksia sen lämpötilaan ja tästä olisi voinut seurata mittamuutos lämpölaajenemisen/-kutistumisen vuoksi sekä mahdollisia faasitransformaatioita. Tällöin näytteen ominaisuudet olisivat voineet muuttua puristusten välillä. Koska haluttiin systemaattisia tuloksia, suoritettiin puristus jokaisella näytteellä jokaisessa lämpötilassa useamman kerran. Ensin näytteet puristettiin kaikissa halutuissa lämpötiloissa martensiittialueella ja sen jälkeen suoritettiin puristukset austeniittialueella.

Näytteen lämmittämistä varten näyteastiassa käytettiin ruokaöljykylpyä, jonka lämpötilaa saatiin säädeltyä Julabo-nestekiertoalaitteen avulla. Laitteistossa käytetty neste sekä nestekiertoletkut rajasivat käytettävän lämpötila-alueen 253 – 393 K. Nestekierto kulki näytteenpidinastian reunojen sisältä. Näytteenpidinastiassa olevassa ruokaöljykylvyssä ei ollut mahdollista saada aikaan nesteen kiertoa, joten lämpötilaero astian reunoilla ja keskellä näytteen pidikkeen kohdalla oli 2–5 K. Tämä täytyi ottaa huomioon mittaamalla öljykylvyn lämpötila aivan näytteen vierestä, jotta saatiin selville näytteen todellinen lämpötila. Tämä myös rajoitti minimi- ja maksimilämpötilat, joihin näyte oli mahdollista saada noin 268 – 388 K alueelle. Puristusten aikana näyteastian päällä pidettiin styrox-eristettä, jossa oli reikä voima-anturin puristuspäätä varten. Tällä pyrittiin pitämään lämpötila haluttuna mittauksen ajan.



### 3 Koetulokset

Materiaalien puristuskokeiden tulokset esitetään materiaaleittain mittauksien perusteella tehtyjen jännitys-puristumakuvaajien avulla. Näiden tulosten perusteella on saatu selville materiaalien kaksostumisjännitykset martensiittialueella ja jännityksen indusoiman martensiitin muodostamiseen vaadittavat transformaatiojännitykset austeniittialueella eri lämpötiloissa.

#### 3.1 Materiaalien puristuskoetulokset

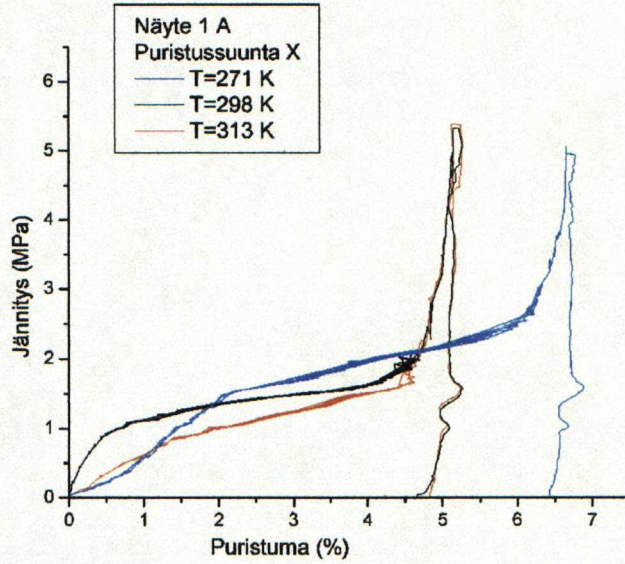
Puristuksia tehtiin kullakin materiaalilla jokaisessa lämpötilassa viisi kertaa ja kuvaajat tehtiin lämpötilojen mukaisesti. Mittaukset eroteltiin puristussuuntien mukaan ja ne piirrettiin eri kuvaajiin. Koska kuvaajat ovat useamman puristuksen keskiarvoja, ei kuvaajissa näy välttämättä mittauslaitteen aiheuttamaa taustakohinaa ja toisaalta keskiarvon ottaminen on aiheuttanut osaan kuvaajista esimerkiksi puristuman kasvua jännityksen laskiessa, mikä ei pidä paikkaansa. Osaa materiaaleista puristettiin ainoastaan martensiittialueella ja osaa myös austeniittialueella.

##### 3.1.1 Materiaali 1

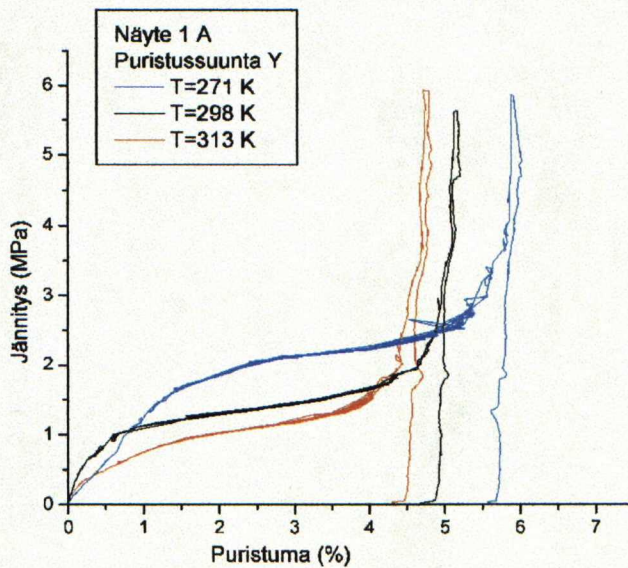
Materiaalilla 1 tehtiin kahdella samanlaisella näytteellä puristuskokeita martensiitti- ja austeniittialueella eri lämpötiloissa. Mittauslämpötilat ja näytteiden mitat on esitetty taulukossa 2. Molemmilla näytteillä suoritettiin viisi mittausta jokaisessa lämpötilassa ja tulosten perusteella saatiin jännitys-puristumakuvaajat. Eri suuntiin suoritettut puristukset eroteltiin ja samaan suuntaan olevien puristusten tulokset esitetään aina omassa kuvaajassa, jotta nähtäisiin, esiintyykö näytekappaleissa anisotropiaa eli onko puristussuunnalla tällöin vaikutusta tulokseen. Kuvissa 20-23 on esitetty kyseisten mittausten pohjalta laskettujen keskiarvojen mukaiset jännitys-puristumakuvaajat näytteelle A sekä martensiitti- että austeniittialueella.

**Taulukko 2.** *Materiaalin 1 puristuslämpötilat ja mitat.*

Materiaali 1	Puristuslämpötilat (K)						Mitat (mm)		
	Martensiittialue			Austeniittialue			X	Y	Z
Näyte A	271	298	313	318	323	328	5,0	5,8	9,8
Näyte B	271	198	313	318	323	328	9,7	5,8	4,8

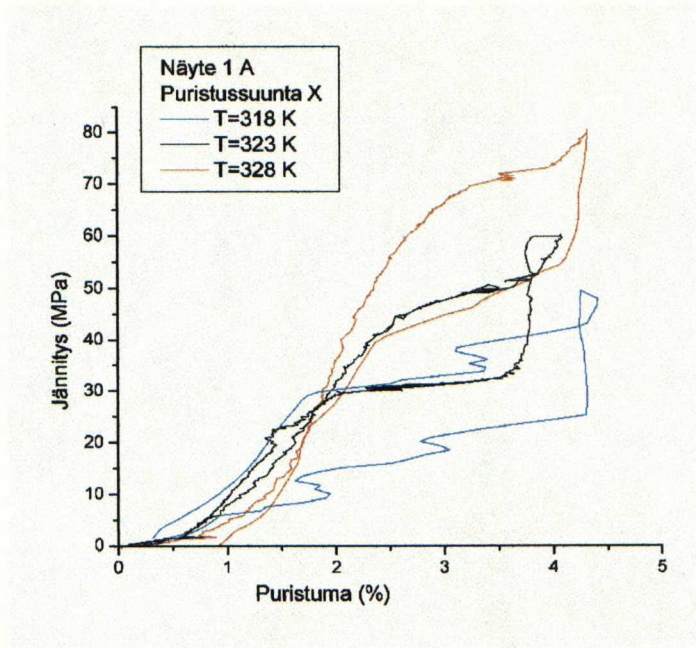


**Kuva 20.** *Näyte 1 A, puristus x-suuntaan martensiittialueella.*

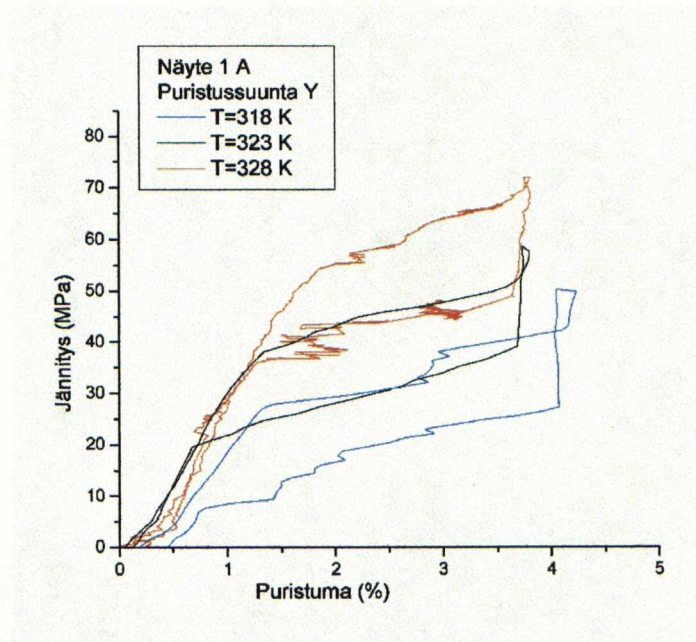


**Kuva 21.** *Näyte 1 A, puristus y-suuntaan martensiittialueella.*



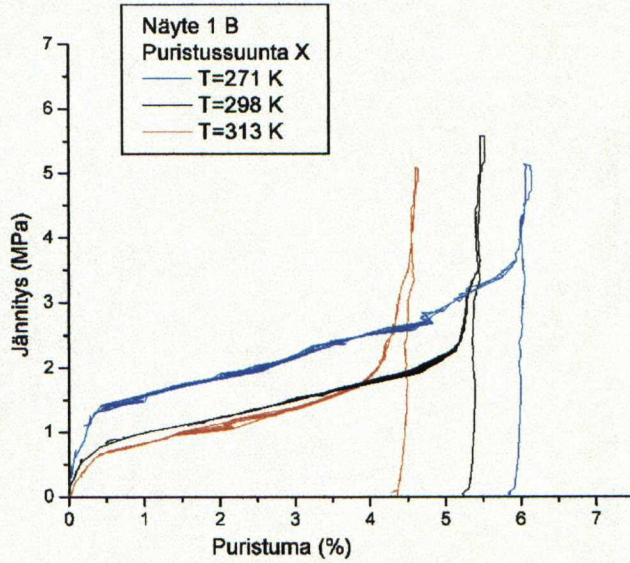


**Kuva 22.** Näyte 1 A, puristus x-suuntaan austeniittialueella.

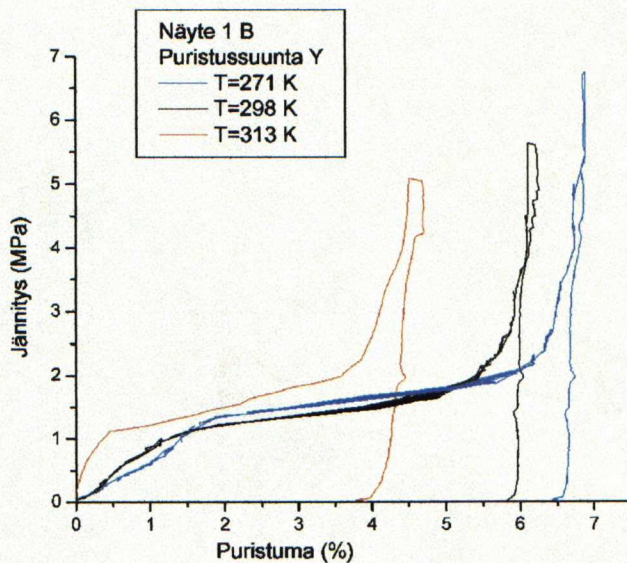


**Kuva 23.** Näyte 1 A, puristus x-suuntaan austeniittialueella.

Kuvissa 24 ja 25 on jännitys-puristumakuvaajat näytteelle 1 B martensiittialueella. Kuvissa 26 ja 27 esitetään puolestaan jännitys-puristumakuvaajat näytteelle 1 B austeniittialueella. Tulokset on eroteltu myös tässä puristussuunnittain, jotta nähtäisiin anisotrooppisuuden vaikutus.

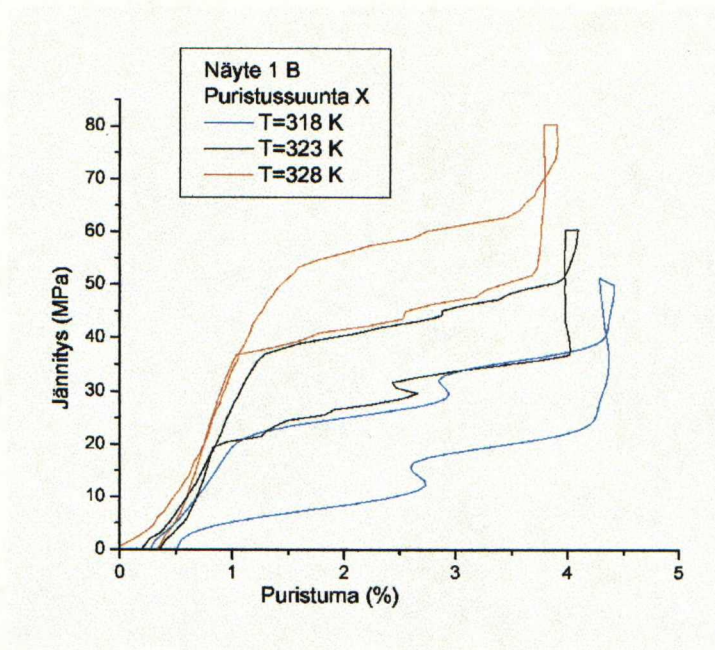


**Kuva 24.** Näyte 1 B, puristus x-suuntaan martensiittialueella.

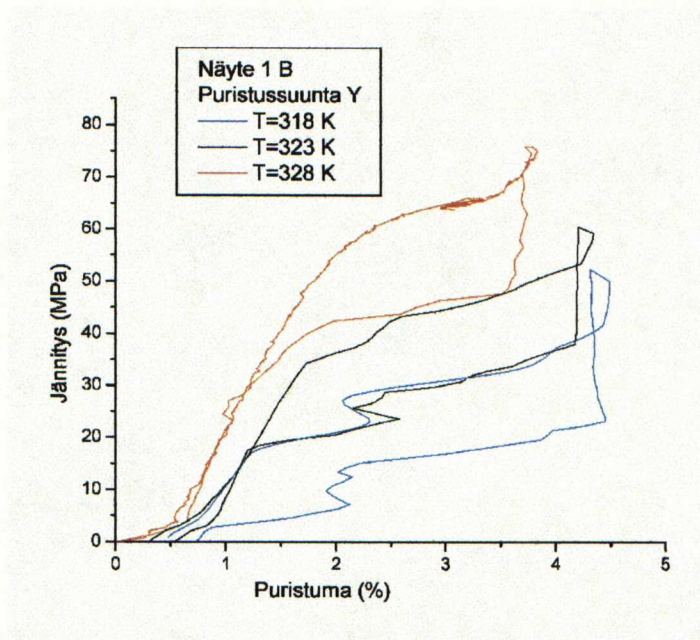


**Kuva 25.** Näyte 1 B, puristus y-suuntaan martensiittialueella.





**Kuva 26.** Näyte 1 B, puristus x-suuntaan austeniittialueella.



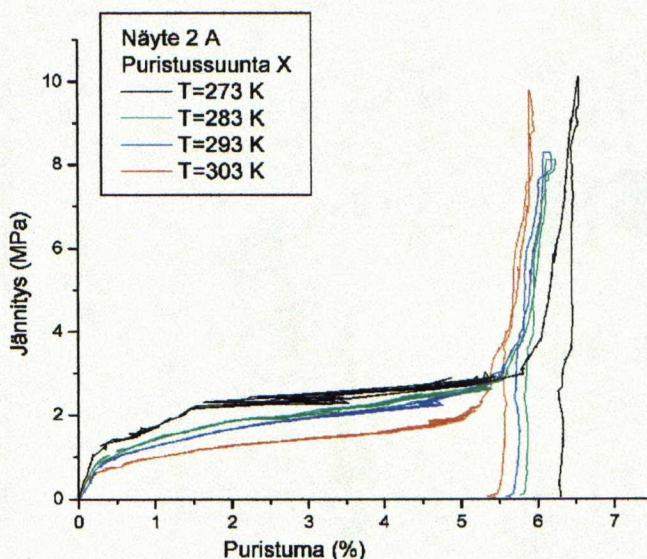
**Kuva 27.** Näyte 1 B, puristus y-suuntaan austeniittialueella.

### 3.1.2 Materiaali 2

Materiaalilla 2 mitattiin jännitys-puristumakuvaajat martensiittialueella yhdellä näytteellä neljässä eri lämpötilassa. Mittauslämpötilat on esitetty taulukossa 3 samoin kuin näytteen mitat. Kuvissa 28 ja 29 on esitetty jännitys puristuman funktiona puristussuuntien mukaan eroteltuina. Austeniittialueella ei puristaminen onnistunut, koska näyte ei kestänyt useampaa puristusta riittävän korkealla jännityksellä, jotta olisi saatu aikaan superelastinen puristuma.

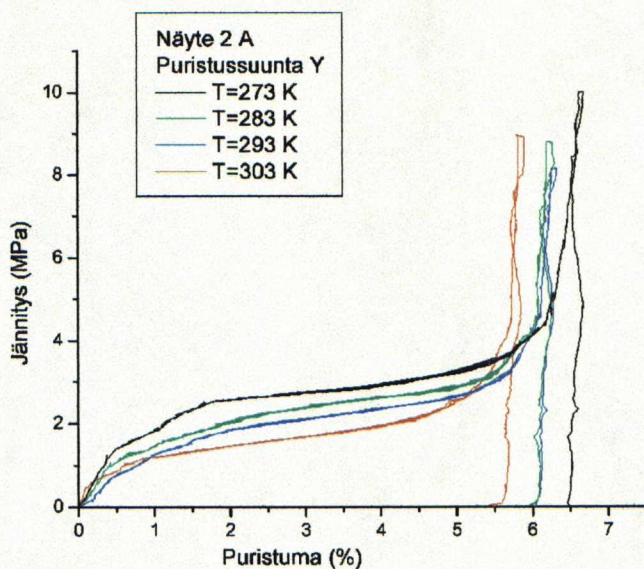
**Taulukko 3.** *Materiaalin 2 puristuslämpötilat ja mitat.*

	Puristuslämpötilat (K)				Mitat (mm)		
<b>Materiaali 2</b>	<b>Martensiittialue</b>				<b>X</b>	<b>Y</b>	<b>Z</b>
<b>Näyte A</b>	273	283	293	303	8,6	6,0	4,5



**Kuva 28.** *Näyte 2 A, puristus x-suuntaan martensiittialueella.*





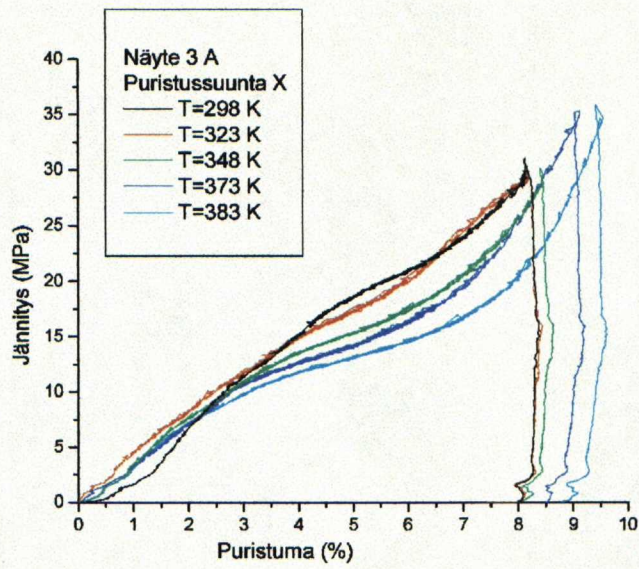
**Kuva 29.** Näyte 2 A, puristus y-suuntaan martensiittialueella.

### 3.1.3 Materiaali 3

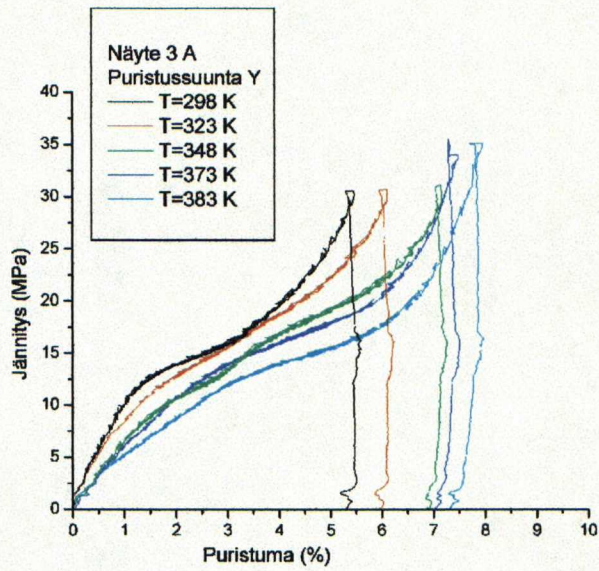
Materiaalilla 3 mitattiin jännitys-puristumakuvaajat martensiittialueella taulukossa 4 esitettyissä lämpötiloissa. Myös näytteen mitat on taulukossa. Austeniittialueella ei voitu puristaa nestekiertoilaitteen maksimilämpötilan vuoksi. Kuvissa 30 ja 31 on esitettyinä jännitys puristuman funktiona puristussuuntien mukaan eroteltuina.

**Taulukko 4.** Materiaalin 3 puristuslämpötilat ja mitat.

	Puristuslämpötilat (K)					Mitat (mm)		
	Martensiittialue					X	Y	Z
<b>Näyte A</b>	298	323	348	373	383	7,0	7,6	9,7



**Kuva 30.** Näyte 3, puristus x-suuntaan martensiittialueella.



**Kuva 31.** Näyte 3 A, puristus y-suuntaan martensiittialueella.

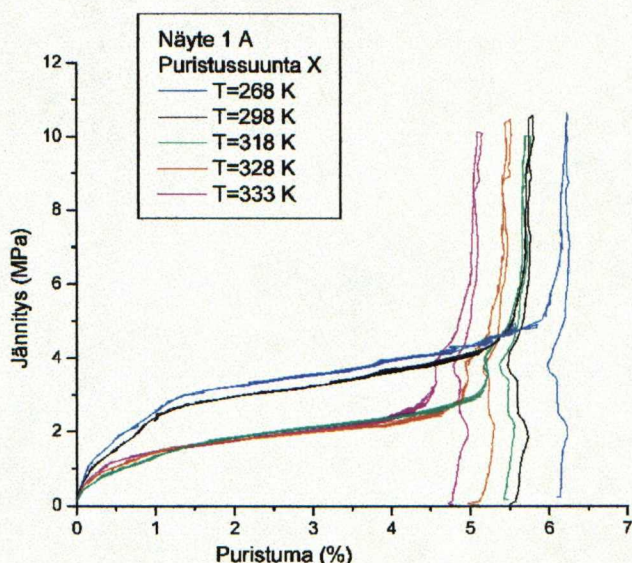


### 3.1.4 Materiaali 4

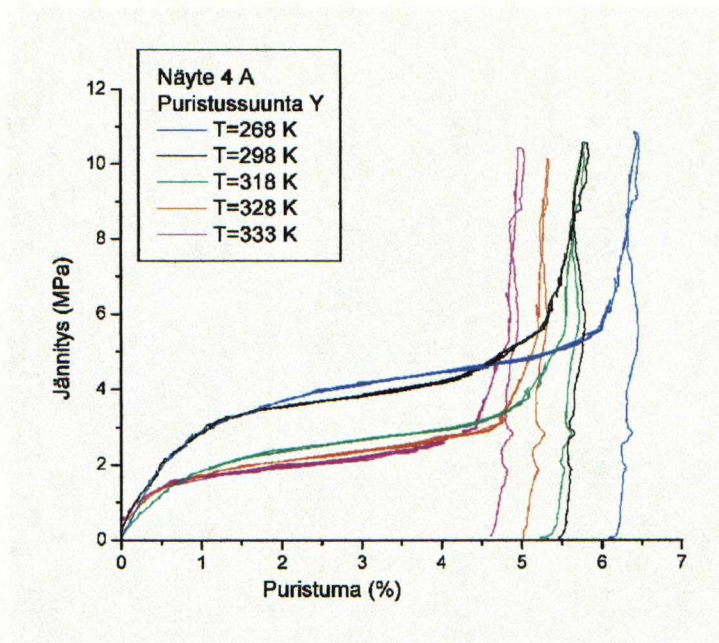
Materiaalilla 4 tehtiin puristuskokeita kahdella näytteellä. Toisella näytteellä puristukset suoritettiin martensiitti- ja austeniittialueella ja toisella näytteellä ainoastaan martensiittialueella. Taulukosta 5 selviää mittaustemperatuurit sekä kummankin näytteen koko. Kuvissa 32 - 35 on esitettyä jännitys puristuman funktiona martensiitti- ja austeniittialueella näytteellä A. Tulokset eroteltiin puristussuunnittain.

**Taulukko 5.** *Materiaalin 4 puristuslämpötilat ja mitat.*

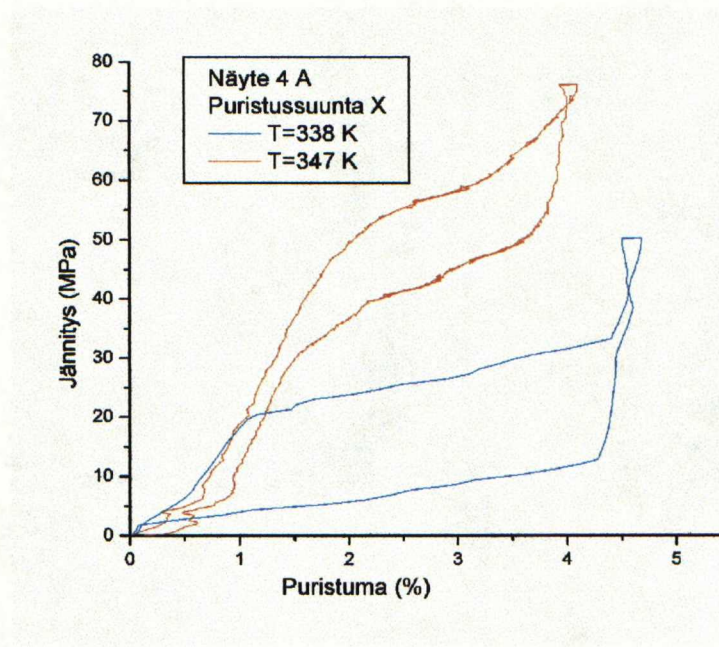
Materiaali 4	Puristuslämpötilat (K)						Mitat (mm)		
	Martensiittialue			Austeniittialue			X	Y	Z
Näyte A	268	298	318	328	333	338	347	7,0	6,1
Näyte B		298	318	328				4,5	3,5



**Kuva 32.** *Näyte 4 A, puristus x-suuntaan martensiittialueella.*

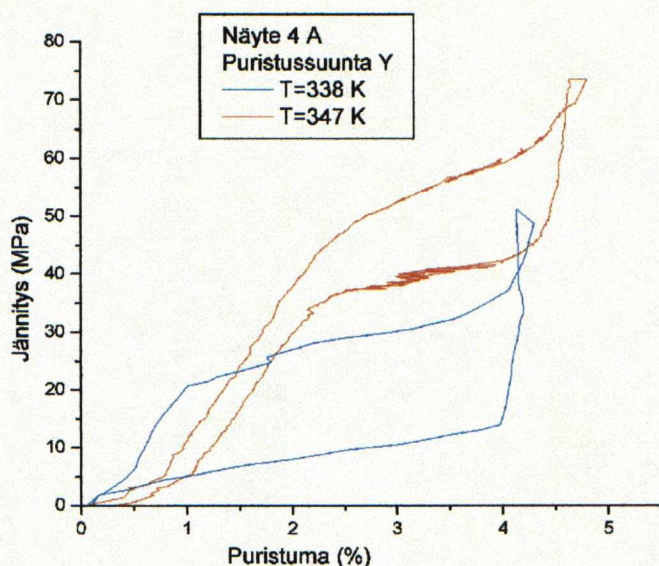


**Kuva 33.** Näyte 4 A, puristus y-suuntaan martensiittialueella.



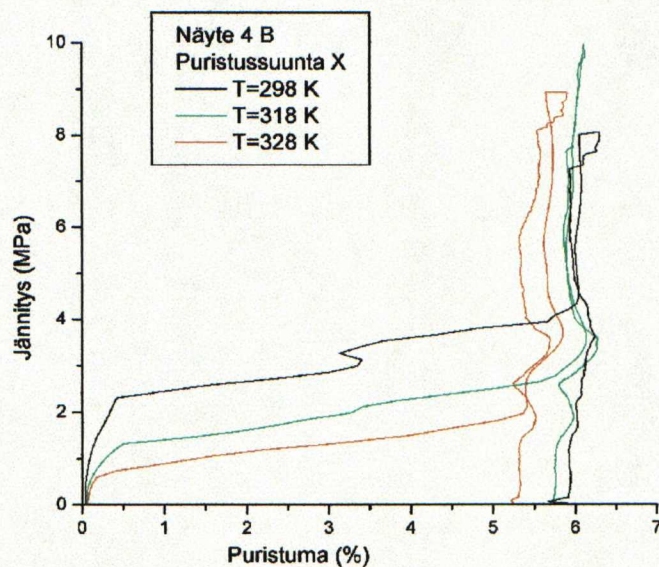
**Kuva 34.** Näyte 4 A, puristus x-suuntaan austeniittialueella.



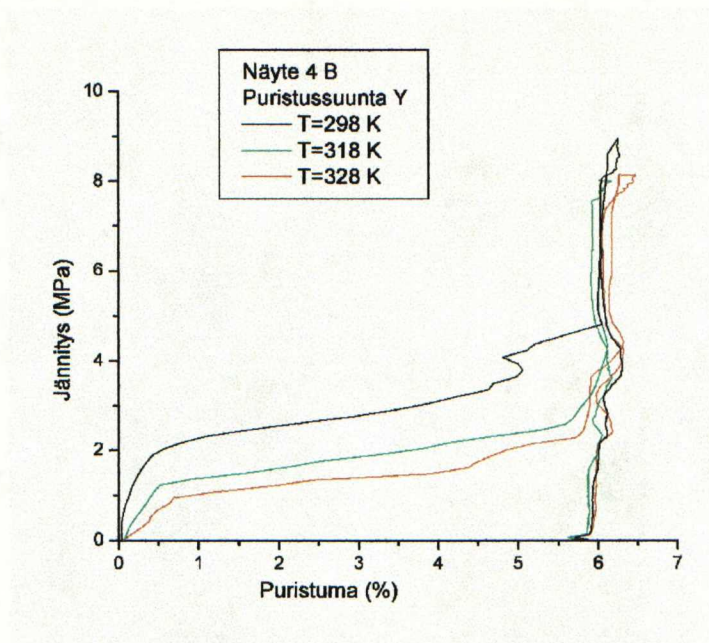


**Kuva 35.** Näyte 4 A, puristus y-suuntaan austeniittialueella.

Näytteellä 4 B suoritettiin puristuksia ainoastaan martensiittialueella. Puristuksia ei suoritettu kuitenkaan kaikissa vastaavissa lämpötiloissa kuin näytteellä 4 A. Tulokset on esitetty puristussuunnittain eroteltuina kuvissa 36 ja 37.



**Kuva 36.** Näyte 4 B, puristus x-suuntaan martensiittialueella.



**Kuva 37.** Näyte 4 B, puristus y-suuntaan martensiittialueella.

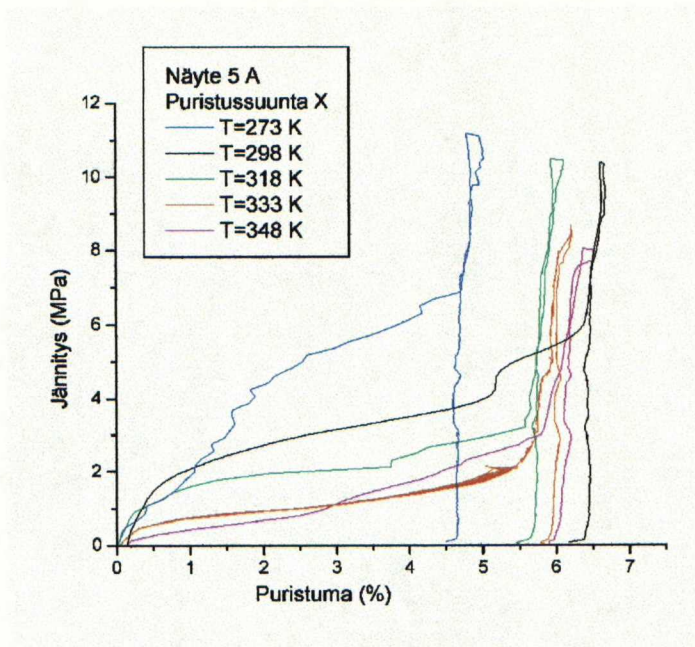
### 3.1.5 Materiaali 5

Materiaalilla 5 suoritettiin puristuskokeita sekä martensiitti- että austeniittialueella kahdella eri näytteellä, joiden mitat ja puristustemperatuurit on esitetty taulukossa 6. Kuvissa 38 ja 39 on esitettynä mittausten perusteella saadut jännityspuristumakuvaajat martensiittialueella näytteellä 5 A puristussuunnittain eroteltuina.

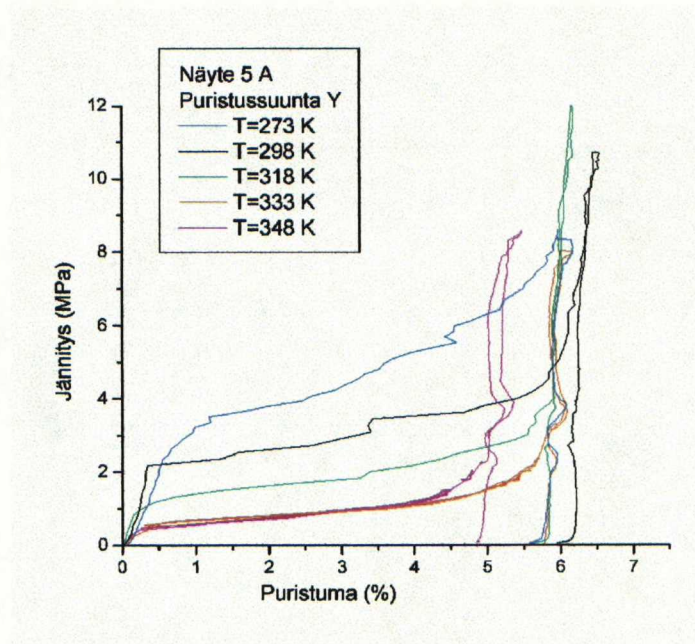
**Taulukko 6.** Materiaalin 5 puristustemperatuurit ja mitat.

Materiaali 5	Puristustemperatuurit (K)						Mitat (mm)		
	Martensiittialue			Austeniittialue			X	Y	Z
Näyte A	273	298	318	333	348		6,0	5,0	4,1
Näyte B				353	358		6,9	3,8	4,8



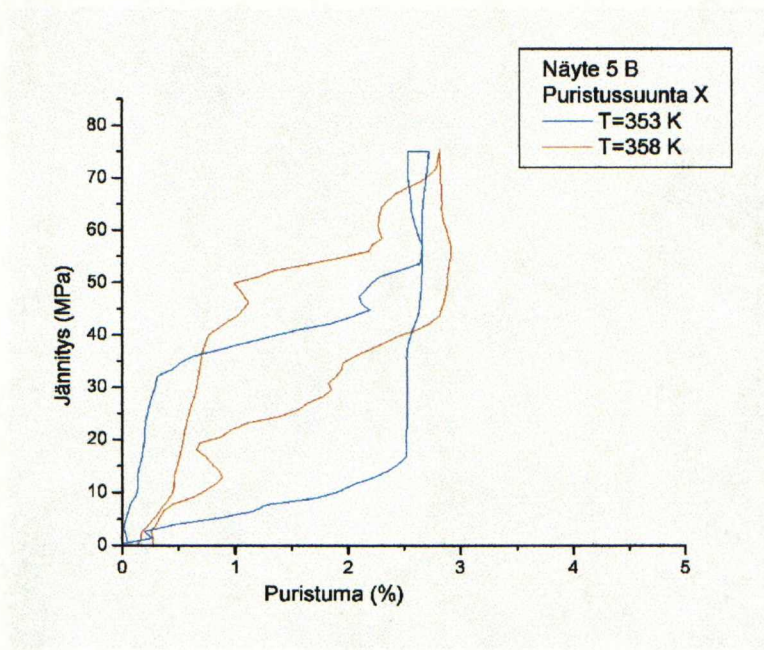


**Kuva 38.** Näyte 5 A, puristus x-suuntaan martensiittialueella.

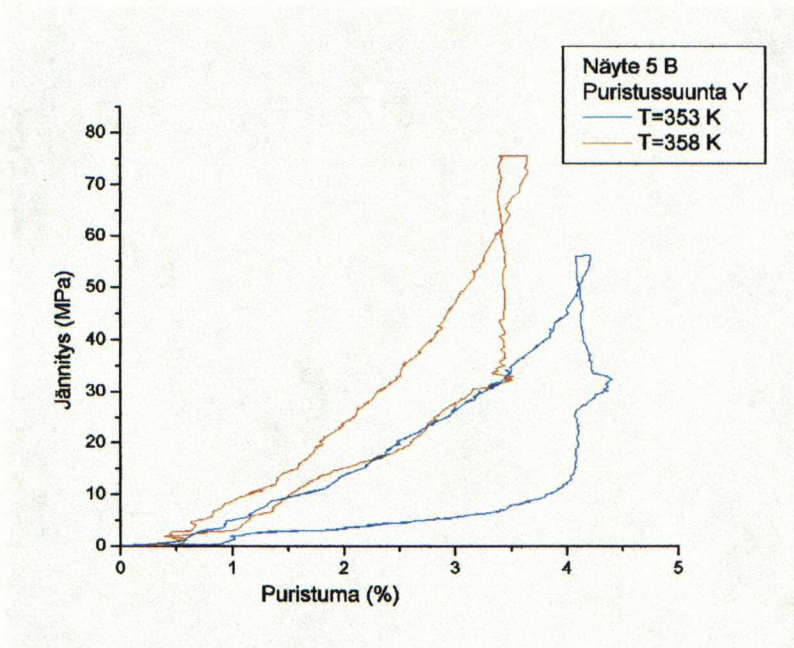


**Kuva 39.** Näyte 5 A, puristus y-suuntaan martensiittialueella.

Näytteellä A ei voitu suorittaa puristuksia austeniittialueella sen murtumisen takia, joten ne tehtiin näytteellä B. Kuvissa 40 ja 41 on esitettyinä näytteen 5 B jännityspuristumakuvaajat austeniittialueella puristussuunnittain eroteltuina.



**Kuva 40.** Näyte 5 B, puristus x-suuntaan austeniittialueella.

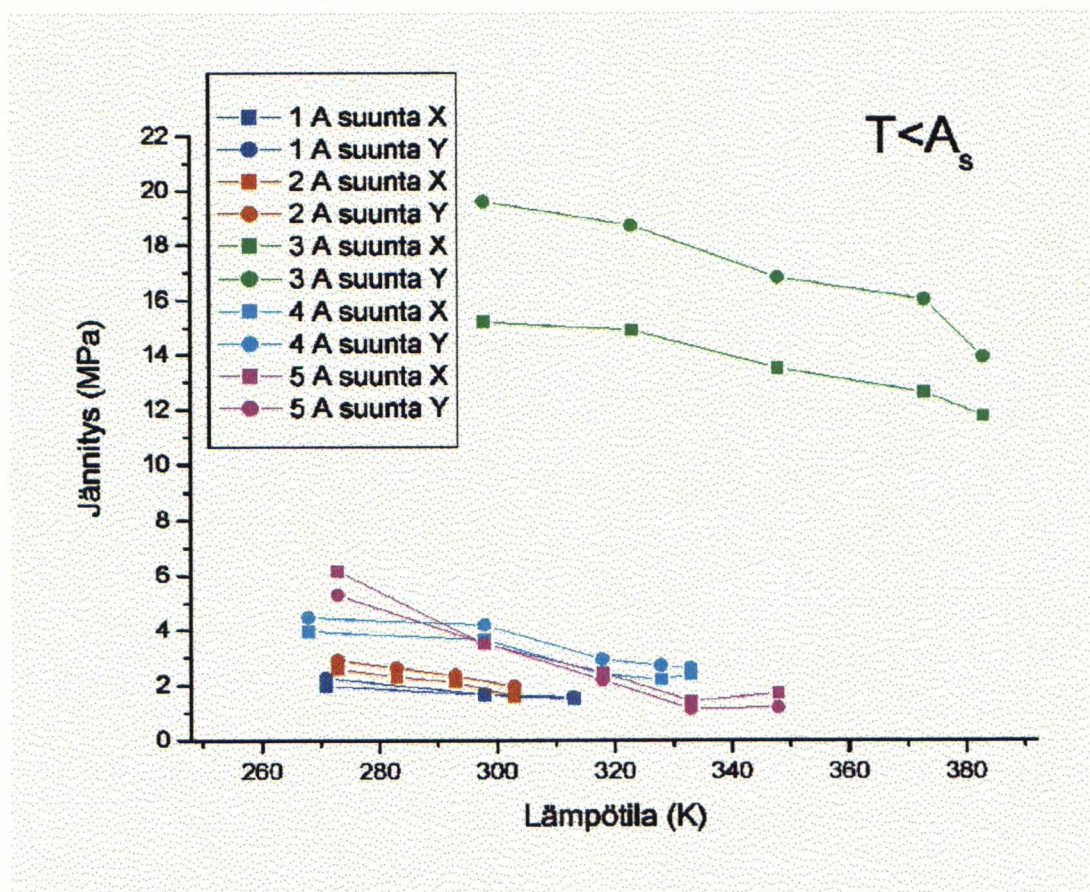


**Kuva 41.** Näyte 5 B, puristus y-suuntaan austeniittialueella.



### 3.2 Materiaalien kaksostumis- ja transformaatiojännitykset

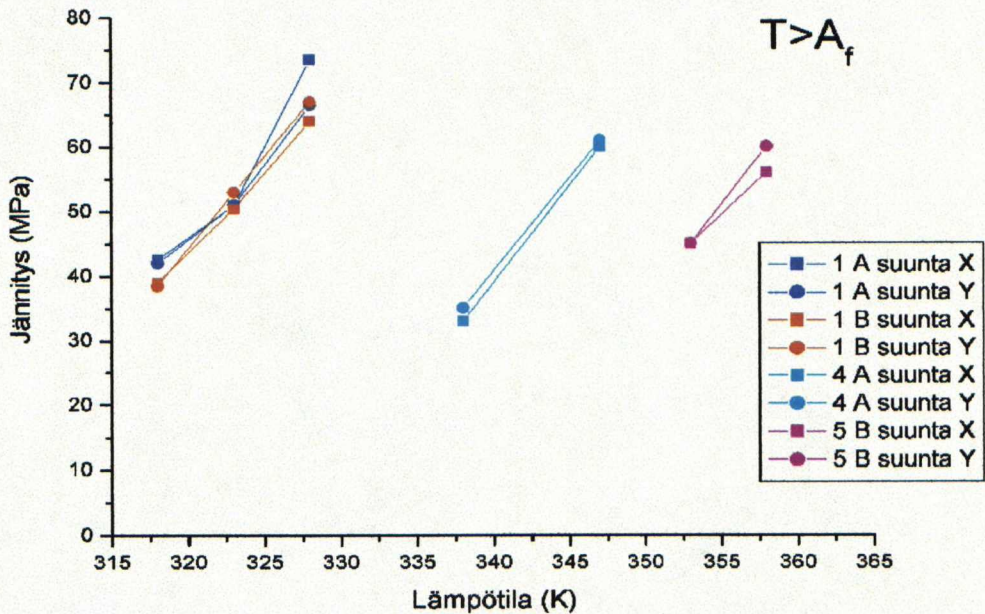
Edellä esitettyjen jännitys-puristumakuvaajien pohjalta tehtiin materiaaleille myös kaksostumisjännitys-lämpötilakuvaaja martensiittialueella ja jännityksen indusoiman martensiitin muodostumiseen tarvittava transformaatiojännitys-lämpötilakuvaaja austeniittialueella. Myös nämä tulokset eroteltiin puristussuunnittain. Kuvassa 42 on esitetty materiaaleille 1 A, 2 A, 3 A, 4 A ja 5 A kaksostumisjännitys lämpötilan funktiona martensiittialueella, jolloin puristukset on tehty pääasiassa  $A_s$ -lämpötilan alapuolella. Kuvaajaan on otettu selvyiden vuoksi ainoastaan A näytteiden tulokset, niiden materiaalien osalta, joilla tehtiin mittauksia kahdella eri näytteellä.



**Kuva 42.** Näytteiden 1 A, 2 A, 3 A, 4 A ja 5 A kaksostumisjännitykset lämpötilan funktiona 4,0 % puristuman kohdalta martensiittialueella.



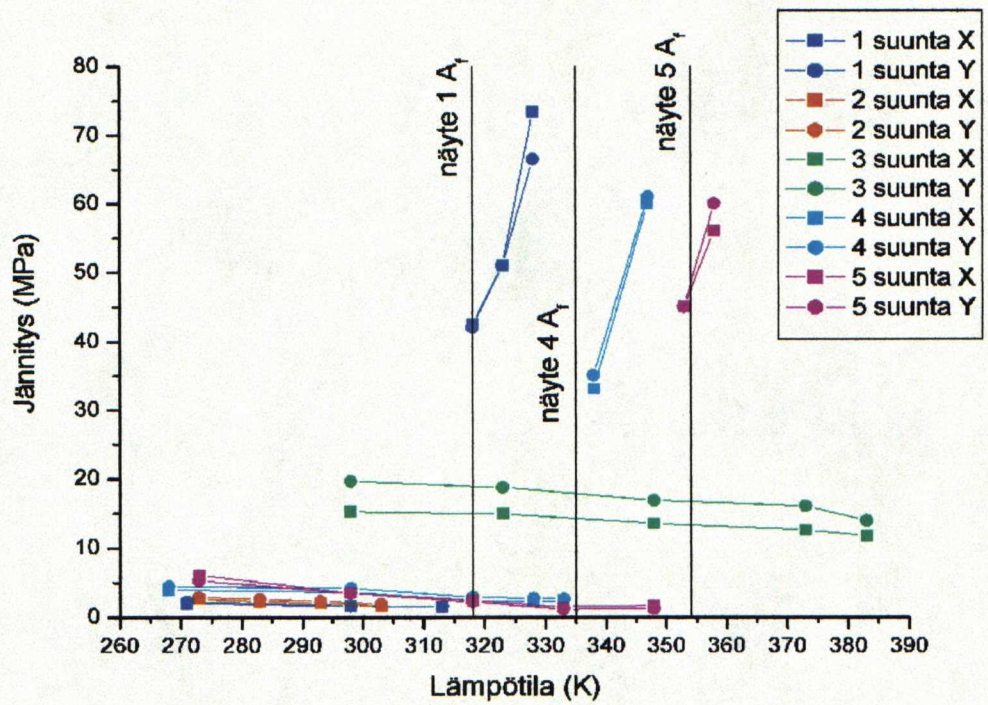
austeniittialueella, jolloin puristukset on tehty pääasiassa  $A_f$ -lämpötilan yläpuolella. Puristuksia voitiin tehdä materiaaleilla vain kahdessa tai kolmessa eri lämpötilassa austeniittialueella, koska jännitys kohosi voimakkaasti lämpötilan noustessa, jolloin näytteisiin alkoi tulla säröjä ja murtumia. Materiaalin 1 kohdalta kuvaajassa esitetään vertailun vuoksi sekä A että B näytteen tulokset.



**Kuva 43.** Näytteiden 1 A, 4 A ja 5 B jännityksen indusoiman martensiitin muodostumiseen tarvittavat transformaatiojännitykset lämpötilan funktiona superelastisen puristuma-alueen lopusta.

Kuvassa 44 on yhdistettynä samaan kuvaajaan kaksostumisjännitykset martensiittialueella ja transformaatiojännitykset austeniittialueella. Kuva havainnollistaa selkeästi jännitysten suuruuseroja martensiitti- ja austeniittialueella. Kuvaajaan on myös merkitty niiden materiaalien  $A_f$ -lämpötilat, joilla tehtiin puristuksia myös austeniittialueella. Kaksostumisjännitykset otettiin 4,0 % puristuman kohdalta ja transformaatiojännitykset superelastisen puristuma-alueen lopusta.





**Kuva 44.** Näytteiden 1, 2, 3, 4 ja 5 kaksostumisjännitykset martensiittialueella sekä jännityksen indusoiman martensiitin muodostumiseen tarvittavat transformaatiojännitykset austeniittialueella lämpötilan funktiona. Pystyviivat tarkoittavat kyseisten näytteiden faasitransformaatiolämpötiloja.

## 4. Tulosten tarkastelu

Edellä esitetyistä puristuskokeiden perusteella tehdyistä kuvaajista 20 - 41 nähdään viiden eri NiMnGa-seoksen käyttäytymistä jännityksen alaisena. Seokset käyttäytyvät jännityksen alaisena martensiittialueella, eli  $A_s$ -lämpötilan alapuolella, odotetusti muistimetallien tavoin.  $A_s$ -lämpötilan yläpuolella havaitaan superelastinen käyttäytyminen. Puristumat ovat keskenään vertailtavia, mutta arvot eivät ole täysin absoluuttisia, koska puristuskoneen mittaama puristuma ei välttämättä ole todellinen puristuma. Puristuskone mittaa puristuman voima-anturin jännitys-venymäliuskan avulla, joka mittaa puristuspään liikkumisen. Tarkka-arvo olisi saatu näytteeseen asennetulla anturilla, jota ei kuitenkaan voitu käyttää näytteiden pienen koon ja eri lämpötiloissa suoritettujen puristusten vuoksi. Epätarkkuutta saattoi myös syntyä 5 kN voima-anturin käytöstä alhaisilla voimilla mitattaessa. Tuloksiin voi myös vaikuttaa öljykylvyn lämpötilaero näytteenpidikeastian reunoilla ja keskellä, jolloin öljykylvystä mitattu lämpötila ei välttämättä ole täysin vastaava näytteen todellisen lämpötilan kanssa.

### 4.1 Jännityksen alainen käyttäytyminen martensiittialueella

Kaikilla viidellä eri materiaalilla suoritettiin puristuksia martensiittialueella eri lämpötiloissa. Martensiittialueella kuvista 20, 21, 24, 25, 28-33 ja 36-39 huomataan eri materiaaleilla erilaiset venymät ja eri suuruiset kaksostumisjännitykset. Venymät ja kaksostumisjännitykset vaihtelevat myös materiaalikohtaisesti lämpötilasta riippuen.

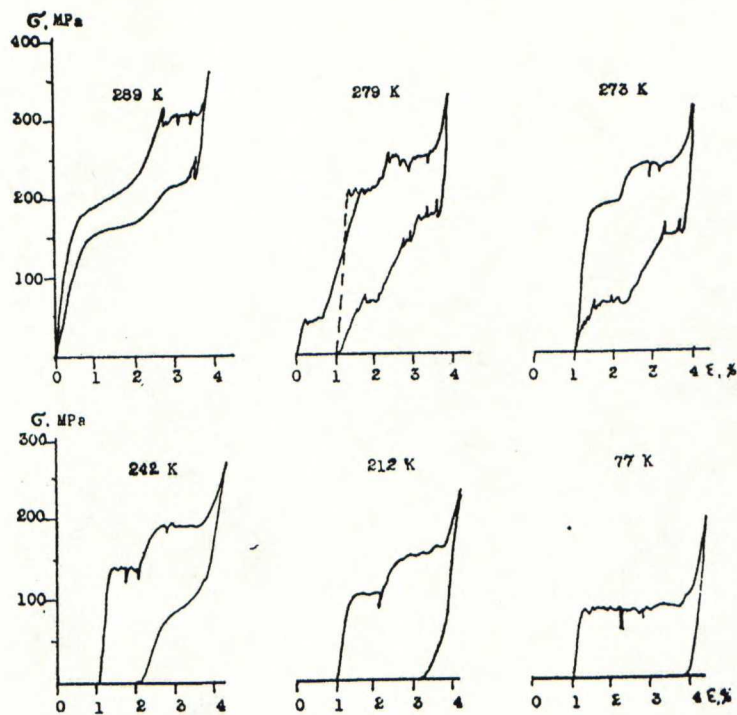
Martensiitin kaksostumisjännitysten huomataan kuvasta 42 pääsääntöisesti kaikilla materiaaleilla laskevan, kun lähestytään  $A_s$ - ja  $A_f$ -transformaatiolämpötiloja. Tämä aiheutuu materiaaliin sitoutuneen energian kasvusta korkeammassa lämpötilassa ja materiaalin mahdollisesta pehmenemisestä lämpötilan noustessa, jolloin kaksosrajat liikkuvat helpommin. Materiaaleilla 4 ja 5 huomataan pieni kaksostumisjännityksen nousu martensiittialueella korkeimmissa lämpötiloissa suoritetuilla puristuksilla. Tämä johtuu todennäköisesti siitä, että puristukset on suoritettu  $A_s$ -lämpötilan yläpuolella tai lähellä sitä, jolloin näytteeseen on jo voinut muodostua hieman austeniittia. Materiaaleilla 1, 2, 4 ja 5 kaksostumisjännitykset vaihtelevat noin 2,0 – 6,0 MPa:n välillä ollen alhaisimmat



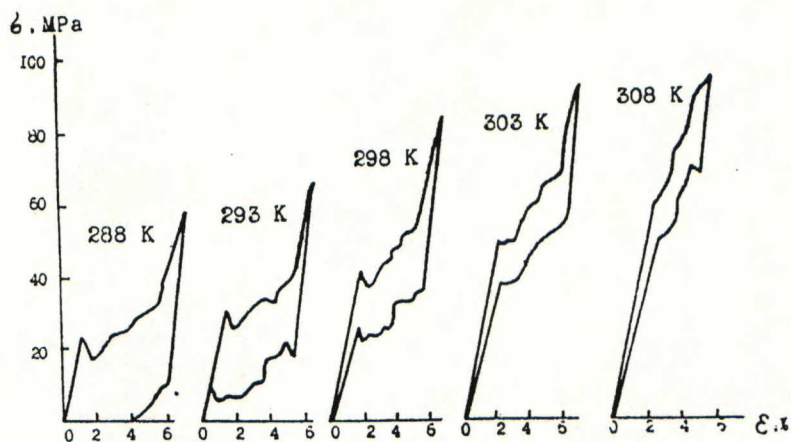
materiaaleilla 1 ja 5. Korkealämpötilamateriaalilla 3, jolla transformaatiolämpötilat ovat korkeammat kuin muilla materiaaleilla, kaksostumisjännitys on noin 12,0 - 20,0 MPa. Valitettavasti materiaalilla 3 ei voitu mitata aivan transformaatiolämpötilojen läheisyydessä, koska laitteiston rajoitukset tulivat vastaan. Sen vuoksi ei saatu selville kuinka alas kyseisellä materiaalilla kaksostumisjännitys olisi voinut laskea. Kaksostumisjännityksiä verrattaessa on kuitenkin huomioitava, että jos tulokset olisi otettu eri puristuman kohdalta, olisi se vaikuttanut jonkin verran kaksostumisjännitysten suuruuteen.

Puristumat materiaaleilla 1, 2, 4 ja 5 vaihtelevat noin 4,5 % - 6,0 % välillä puristuslämpötilasta riippuen. Korkealämpötilamateriaalilla 3 X-suuntaan puristettuna puristuma vaihtelee 8,0 - 9,0 % välillä ja Y-suunnassa noin 5,5 % - 6,0 %. Materiaaleilla 1, 2 ja 4 puristuma laskee lämpötilan noustessa martensiittialueella. Korkealämpötilamateriaalilla 3 sen sijaan puristuma kasvaa lämpötilan kohotessa. Materiaalilla 5 ei ole selkeää yhteyttä lämpötilan ja puristuman suuruudella.

Kuvissa 45, 46 ja 47 on esitettyä vertailuksi Martynovin ja Kokorinin NiMnGa erilliskiteellä saamia jännitys-puristuma- ja jännitys-venymäkuvaajia [100] sekä [110] suuntaan. Heidän käyttämän materiaalin transformaatiolämpötilat ovat  $M_s = 293$  K,  $M_f = 273$  K,  $A_s = 278$  K ja  $A_f = 298$  K eikä materiaalille oltu suoritettu lämpökäsittelyä. Selkeästi martensiittialueella tehtyjä mittauksia on kuvassa 45 lämpötiloissa 242 K, 212 K ja 77 K sekä kuvassa 47 lämpötiloissa 206 K ja 77 K. Kuvassa 45 puristuskokeella saaduissa mittauksissa nähdään, että puristuma on ollut suurimmillaan noin 3,0 % martensiittialueella. Eli tässä työssä tutkituilla materiaaleilla on saatu aikaan jonkin verran suurempia puristumia selkeästi alhaisemmilla jännityksillä kuin Martynov ja Kokorin. Kuvassa 47 on Kokorinin ja Martynovin vetokokeella saamia jännitys-venymäkuvaajia [100] suuntaan, jolloin venymät ovat 5,0 - 8,0 % ja myös jännitykset ovat alhaisempia ja lähempänä tässä työssä puristuskokeella saatuja tuloksia. Lämpötilat, joissa Martynov ja Kokorin ovat mittaukset tehneet, ovat huomattavasti alhaisemmat kuin tässä työssä käytetyt.[17]

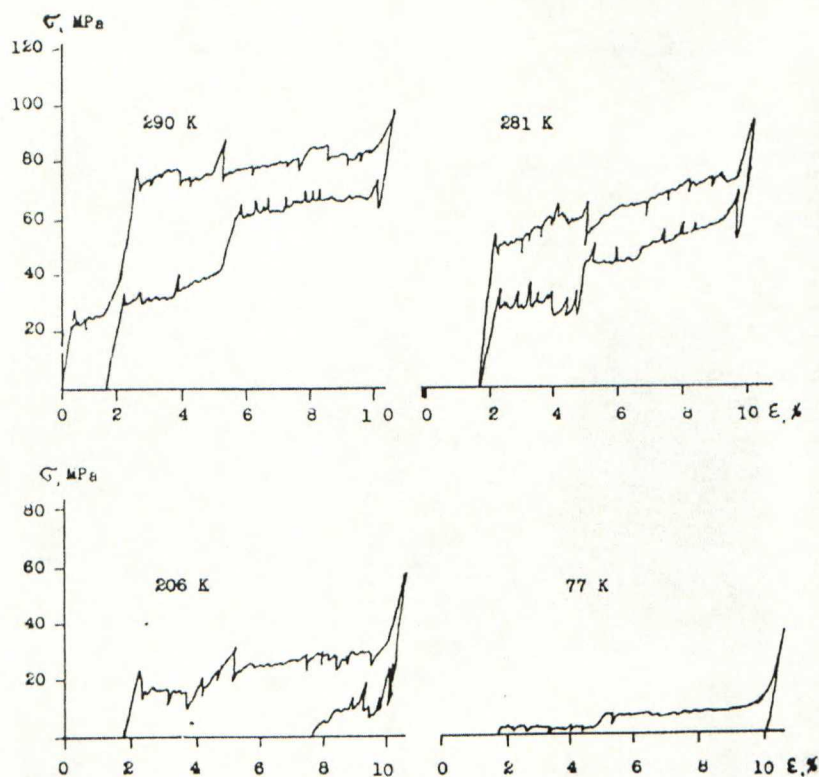


**Kuva 45.** Jännitys-puristumakuvaajia [110] suuntaan. Ylemmät kuvaajat austeniittialueella ja alemmat martensiittialueella.  $M_s = 293 \text{ K}$ ,  $M_f = 273 \text{ K}$ ,  $A_s = 278 \text{ K}$  ja  $A_f = 298 \text{ K}$ . [17]



**Kuva 46.** Jännitys-puristumakuvaajia [100] suuntaan.  $A_s = 278 \text{ K}$  ja  $A_f = 298 \text{ K}$ . [17]





**Kuva 47.** Jännitys-venymäkuvaajia  $[100]$  suuntaan vetokokeessa.  $M_s = 293$  K,  $M_f = 273$  K,  $A_s = 278$  K ja  $A_f = 298$  K.[17]

Verrattaessa tutkittujen materiaalien puristuskokeilla saatuja kakostumisjännityksiä MSM-tutkimusten perusteella magneettikentän aikaansaamiin jännityksiin, voidaan todeta, että materiaaleilla 1 ja 2 sekä materiaalilla 5 korkeammissa lämpötiloissa kakostumisjännitykset ovat riittävän alhaisia mahdollisiin MSM-sovelluksiin. Myös materiaalilla 4 on korkeammissa lämpötiloissa melko alhainen kakostumisjännitys. Materiaalilla 3 sen sijaan on liian korkea kakostumisjännitys mitatuissa lämpötiloissa, jotta sitä voisi käyttää MSM-materiaalina.[19, 25]

## 4.2 Jännityksen alainen käyttäytyminen austeniittialueella

Materiaaleilla 1, 4 ja 5 tehtiin puristuksia myös austeniittialueella, joiden tulokset esitetään jännitys-puristumakuvaajina kuvissa 22, 23, 26, 27, 34, 35, 40 ja 41. Näistä jännitys-puristumakuvaajista nähdään materiaalien käyttäytyvän superelastisesti eli tietyllä jännityksellä materiaali alkaa venyä huomattavasti jännityksen kasvaessa vain hieman. Suuren puristuman aiheuttaa materiaaliin muodostuva jännityksen synnyttämä martensiitti. Jännityksen vapautuessa puristuma palautuu kuten myös kappaleen muoto, koska syntynyt martensiitti ei ole stabiilia.

Kuten kuvasta 43 nähdään, niin vaihtelee transformaatiojännitys lämpötilan funktiona selkeästi jokaisella materiaalilla, jolla puristuksia tehtiin austeniittialueella. Lämpötilan noustessa kasvaa myös transformaatiojännitys eli jännitys, joka vaaditaan jännityksen synnyttämän martensiitin muodostumiseen. Tämä johtuu siitä, että lähestytään materiaalin  $M_d$ -lämpötilaa, jonka yläpuolella martensiittia ei voi enää muodosta. Myös superelastinen puristuma pienenee korkeammissa lämpötiloissa kuten kuvista nähdään. Tämä johtuu myös  $M_d$ -lämpötilan lähestymisestä, koska tällöin austeniitti tulee koko ajan stabiilimmaksi faasiksi ja martensiittia ei voi muodostua niin paljoa.

Kaavan (1) avulla laskettiin austeniittialueella tehtyjen mittausten perusteella martensiitin muodostumistransformaation entropiat ja entalpiat tilavuusyksikköä kohden. Transformaatiovenymille katsottiin tarkemmat arvot alkuperäisistä jännitys-puristumapiirroksista keskiarvokuvaajien sijaan, koska niissä näkyi selkeämmin raja, jolloin superelastinen venymä alkoi. Materiaalien transformaatiojännitys-lämpötilakuvaajista katsottiin arvot  $d\sigma/dT$ :lle. Moolitilavuutena  $V_M$  on käytetty  $3,10 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$  [10]. Taulukossa 7 on kyseiset tulokset, joista nähdään, että reaktio on endoterminen, koska entalpia on positiivinen. Martensiitin muodostuminen sitoo energiaa rajapintojen syntymiseen. Alemmilla lämpötiloilla energiaa sitoutuu enemmän, koska martensiittia muodostuu tällöin myös enemmän. Näytteelle 5 B ei voitu Y-suunnassa laskea transformaatioentalpiaa, koska sen jännitys-puristumakuvaajassa ei ollut selkeästi nähtävillä superelastista puristumaa.



**Taulukko 7. Näytteiden transformaatioentalpiat tilavuus yksikköä kohden.**

Näyte 1 A						
Lämpötila (K)	Suunta	$d\sigma/dT$ (MPa/K)	Puristuma	$V_M$ (m <sup>3</sup> /mol)	$\Delta S$ (J/mol*K)	$\Delta H$ (J/mol)
318	X	3,0	-0,017	$3,10 \cdot 10^{-5}$	1,58	503
323	X	3,0	-0,008	$3,10 \cdot 10^{-5}$	0,74	240
328	X	3,0	-0,006	$3,10 \cdot 10^{-5}$	0,56	183
318	Y	2,5	-0,016	$3,10 \cdot 10^{-5}$	1,24	394
323	Y	2,5	-0,013	$3,10 \cdot 10^{-5}$	1,01	325
328	Y	2,5	-0,009	$3,10 \cdot 10^{-5}$	0,70	229
Näyte 1 B						
Lämpötila (K)	Suunta	$d\sigma/dT$ (MPa/K)	Puristuma	$V_M$ (m <sup>3</sup> /mol)	$\Delta S$ (J/mol*K)	$\Delta H$ (J/mol)
318	X	2,4	-0,021	$3,10 \cdot 10^{-5}$	1,56	497
323	X	2,4	-0,016	$3,10 \cdot 10^{-5}$	1,19	384
328	X	2,4	-0,013	$3,10 \cdot 10^{-5}$	0,97	317
318	Y	2,7	-0,019	$3,10 \cdot 10^{-5}$	1,59	506
323	Y	2,7	-0,014	$3,10 \cdot 10^{-5}$	1,17	378
328	Y	2,7	-0,009	$3,10 \cdot 10^{-5}$	0,75	247
Näyte 4 A						
Lämpötila (K)	Suunta	$d\sigma/dT$ (MPa/K)	Puristuma	$V_M$ (m <sup>3</sup> /mol)	$\Delta S$ (J/mol*K)	$\Delta H$ (J/mol)
338	X	2,9	-0,018	$3,10 \cdot 10^{-5}$	1,62	547
347	X	2,9	-0,008	$3,10 \cdot 10^{-5}$	0,72	250
338	Y	2,8	-0,017	$3,10 \cdot 10^{-5}$	1,48	499
347	Y	2,8	-0,009	$3,10 \cdot 10^{-5}$	0,78	271
Näyte 5 B						
Lämpötila (K)	Suunta	$d\sigma/dT$ (MPa/K)	Puristuma	$V_M$ (m <sup>3</sup> /mol)	$\Delta S$ (J/mol*K)	$\Delta H$ (J/mol)
353	X	2,0	-0,016	$3,10 \cdot 10^{-5}$	0,99	350
358	X	2,0	-0,015	$3,10 \cdot 10^{-5}$	0,93	333
353	Y	3,0	-	$3,10 \cdot 10^{-5}$	-	-
358	Y	3,0	-	$3,10 \cdot 10^{-5}$	-	-

Kuvassa 46 on esitettyä Martynovin ja Kokorinin NiMnGa-seoksella saamia jännitys-puristumatuloksia austeniittialueella [100] suuntaan. Superelastinen puristuma ja jännityksen indusoiman martensiitin muodostumiseen tarvittava transformaatiojännitys ovat suunnilleen samaa tasoa kuin tässä työssä tutkituilla materiaaleilla. Samoin superelastinen puristuma pienenee lämpötilan noustessa ja vastaavasti transformaatiojännitys kasvaa. Puristuskokeissa [110] suuntaan Martynov ja Kokorin ovat saaneet superelastisen puristuman vasta huomattavasti korkeammilla jännityksillä. Martynovin ja Kokorinin vetokokeella [100] suuntaan saadut superelastiset venymät ovat selkeästi suurempia kuin tässä työssä puristuskokeella saadut.[17]

### 4.3 Anisotrooppisuus

Osalla materiaaleista on käyttäytymisessä huomattava ero eri suuntiin puristettuina. Tämä kertoo materiaalin anisotrooppisuudesta eli materiaaliominaisuudet ovat erilaiset eri suunnissa. Tämän vuoksi tulokset piirrettiin jännitys-puristumakuvaajiin puristussuunnan mukaisesti, jotta nähdään paremmin anisotrooppisuuden vaikutus eri materiaaleilla. Anisotrooppisuus vaikuttaa kaksostumis- ja transformaatiojännityksiin sekä puristumiin. Materiaaleilla 1, 2 ja 4 ei ole havaittavissa merkittäviä eroja puristussuuntien välillä.

Materiaalilla 3 puristussuunnalla on huomattava merkitys puristumaan samoin kuin kaksostumisjännitykseen. X-suuntaan puristettuna materiaali 3 venyy lämpötilasta riippuen noin 8,0 – 9,0 % ja Y-suuntaan puristettuna noin 5,5 – 7,5 %. Kaksostumisjännitys on Y-suuntaan puristettuna materiaalilla 3 selkeästi korkeampi kuin X-suunnassa. Kuitenkin lämpötilan kohotessa kaksostumisjännitysten ero eri puristussuunnissa pienenee. Materiaali 5 käyttäytyy martensiittisella alueella melko samankaltaisesti puristussuunnasta riippumatta, mutta austeniittisella alueella Y-suunnassa ei havaita selkeää superelastista venymää.



## 5 Yhteenveto

Tässä diplomityössä tutkittiin viiden koostumukseltaan erilaisen NiMnGa-muistimetalliseoksen käyttäytymistä puristuksen alaisena eri lämpötiloissa. Työssä selvitettiin materiaalien kaksostumis- ja transformaatiojännityksiä sekä puristumia. Työssä saatujen tulosten pohjalta voidaan todeta, että

- Kaksostumisjännitykset laskevat lähestyttäessä  $A_s$ -lämpötiloja, koska materiaalilla on enemmän energiaa lämpötilan ollessa korkeampi ja materiaali voi myös pehmetä, jolloin kaksosrajat liikkuvat herkemmin.  $A_s$ -lämpötilan jälkeen mahdollinen austeniitin muodostuminen materiaaliin voi nostaa kaksostumisjännityksiä.
- Materiaaleilla 1, 2 ja 5 kaksostumisjännitykset ovat riittävän alhaisia, jotta niitä voidaan käyttää sen puolesta MSM-materiaaleina. Korkealämpötila materiaalilla 3, jolla transformaatiolämpötilat ovat korkeampia kuin muilla materiaaleilla, on kaksostumisjännitys myös selkeästi korkeampi.
- Martensiittialueella puristumat laskevat materiaaleilla 1, 2 ja 4 lämpötilan lähestyessä  $A_f$ -lämpötilaa. Materiaalilla 3 puristuma kasvaa lämpötilan noustessa.
- Jännityksen indusoiman martensiitin muodostumiseen tarvittavat transformaatiojännitykset kasvavat lämpötilan noustessa austeniittialueella, koska austeniittifaasi tulee lämpötilan kohotessa stabiilimmaksi ja martensiitin muodostuminen vaatii enemmän energiaa.
- Austeniittialueella superelastinen puristuma laskee lämpötilan noustessa, koska martensiittia muodostuu vähemmän austeniittifaasin stabiloituessa.
- Materiaalin anisotrooppisuus vaikuttaa kaksostumisjännityksiin ja puristumiin eli ne vaihtelevat puristussuunnittain, kuitenkin niin, että toisilla materiaaleilla ero on selkeä ja toisilla eroa ei juuri havaitse.

## Kirjallisuusluettelo

- [1] D. Mantovani, Shape Memory Alloys: Properties and Biomedical Applications, *JOM*, 52 (2000) 10, s.36-44
- [2] G. Kurdjumow, I. Isaitchew, E. Kaminsky, Discussion on "Strain transformation in metastabile beta copper-zinc and beta copper-tin alloys" by A. Greninger and G. Mooradian, *Trans. AIME*, 1938, 128, s.361-367.
- [3] H. Funakubo (ed.), *Shape Memory alloys*, Amsterdam, 1987, Gordon and Breach Science Publishers, 275 s.
- [4] R. Otsuka, C. M. Wayman (eds.), *Shape Memory Materials*, Cambridge, 1998, Cambridge Univ. Press, 284 s.
- [5] V. K. Lindroos, M. Sulonen, M. Veistinen, *Uudistettu Miekk-ojan Metalliooppi*, Helsinki, 1986, Otava, 841 s.
- [6] V. E. Gunther (ed.) Delay Law and New Class of Materials and Implants in Medicine, Northampton MA, 2000, STT, 432 s.
- [7] Z. Nishiyama, *Martensitic Transformation*, London, 1978, Academic Press Inc. Ltd., 467 s.
- [8] Zeliang Xie, Effect of Stress on Martensitic Transformation at Low Temperatures, Helsinki, 1994, The Finnish Academy of Technology, *Acta Polytechnica Scandinavica Chemical Technology and Metallurgy Series* No. 219, 117 s.
- [9] R.E. Smallman, *Modern Physical Metallurgy*, 3rd ed., London, 1980, Butterworth & Co (Publishers) Ltd, 544 s.
- [10] I. K. Zasimchuk, V. V. Kokorin, V. V. Martynov, A. V. Tkachenko, V. A. Chernenko, Crystal Structure of Martensite in Heusler Alloy Ni<sub>2</sub>MnGa, *Physics of Metals and Metallography*, 69 (1990) 6, s. 104-108.



- [11] H. Horikawa, S. Ichinose, K. Morii, S. Miyazaki, K. Otsuka, Orientation Dependence of  $\beta_1 \rightarrow \beta'_1$  Stress-Induced Martensitic Transformation in a Cu-Al-Ni Alloy, *Metallurgical Transactions A*, 19A (1988) 4, s. 915-923.
- [12] A. Likhachev, K. Ullakko, The Model of Magnetic-Field-Controlled Shape Memory Effect in NiMnGa, V European Symposium on Martensitic Transformation and Shape Memory Alloys, Villa Olmo, Como, 4. 9.-8. 9. 2000, (to be published *Journal de Physique IV*.)
- [13] K. Ullakko, A. Likhachev, O. Hezcko, A. Sozinov, T. Jokinen, K. Forsman, I. Aaltio, Magnetic Shape Memory (MSM) - a New Way to Generate Motion in Electromechanical Devices, 7th International Conference on New Actuators - *Actuator 2000*, Bremen Germany, 19.6.-21.6.
- [14] S. J. Murray, M. Marioni, S. M. Allen, R. C. O'Handley, 6% Magnetic-Field-Induced strain by Twin-Boundary Motion in Ferromagnetic Ni-Mn-Ga, *Applied Physics Letters*, 77 (2000) 6, s. 886-888.
- [15] N. Glavatska, O. Heczko, V. Gavriljuk, K. Ullakko, Influence of Magnetic Field and Stress on Large Magnetic Shape Memory Effect in Single Crystalline Ni-Mn-Ga Ferromagnetic Alloy At Room Temperature, 8th European Magnetic Materials and Applications Conference, Kiev Ukraine, 7. 6.-10. 6. 2000, *Proc of EMMA-2000*, Trans Tech Publications, (2001) s. 35-39.
- [16] S. J. Murray, R. C. O'Handley, S. M. Allen, Model for Discontinuous Actuation of Ferromagnetic Shape Memory Alloy under Stress, *Journal of Applied Physics*, 89 (2001) 2, s. 1295-1301
- [17] V. V. Martynov, V. V. Kokorin, the Crystal Structure of Thermally- and Stress-Induced Martensites in Ni<sub>2</sub>MnGa Single Crystals, *Journal de Physique III*, 2 (1992) 5, s. 739-749
- [18] V. V. Martynov, X-ray Diffraction Study of Thermally and Stress-Induced Phase Transformation in Single Crystalline Ni-Mn-Ga Alloys, *Journal de Physique*, 5 (1995) s. 91-99.

- [19] A. A. Likhachev, A. Sozinov, K. Ullakko, Influence of External Stress on the Reversibility of Magnetic-Field-Controlled Shape Memory Effect in Ni-Mn-Ga, SPIEs 8-th Annual Symposium on Smart Structures and Materials, New Port Beach, USA, 5. 3.-8. 3. 2001, *Smart Structures and Materials 2001*, Proc. of SPIE, ed. C. S. Lynch, 4333 (2001), s.197-206.
- [20] V. A. Chernenko, V. V. Kokorin, O. M. Babil, I. K. Zasimchuk, Phase Diagrams in the Ni-Mn-Ga System under Compression, *Intermetallics*, 6 (1998) s. 29-34.
- [21] J. Pons, V. A. Chernenko, R. Santamara, E. Cesari, Crystal Structure of Martensitic Phases in Ni-Mn-Ga Shape Memory Alloys, *Acta Materialia*, 48 (2000), s. 3027-3038.
- [22] Y. Ge, A. Sozinov, O. Söderberg, N. Lanska, O. Heczko, K. Ullakko, V. K. Lindroos, Structure and Magnetic Properties of One Shape Memory Ni-Mn-Ga Alloy, Proc. of SMST-SMM-2001 conference in Kunming, China, 2. 9 – 6. 9. 2001 (to be published in *Materials Science Forum*)
- [23] Y. Furuya, N. W. Hagood, H. Kimura, T. Watanabe, Shape Memory Effect and Magnetostriction in Rapidly Solidified Fe-29.6 at% Pd Alloy, *Materials Transactions*, 39 (1998) 12, s. 1248-1254.
- [24] K. Ullakko, A. Sozinov, P. Yakovenko, Large Magnetic-Field-Induced Strains in Ni-Mn-Ga Alloys due to Redistribution of Martensite Variants, *ArXiv: cond-mat/0004211*, 13. 4. 2000.
- [25] A. Sozinov, A. A. Likhachev, K. Ullakko, Magnetic and Magnetomechanical Properties of NiMnGa Alloys with Easy Axis and Easy Plane of Magnetization, SPIEs 8-th Annual Symposium on Smart Structures and Materials, New Port Beach, USA, 5. 3.-8. 3. 2001, *Smart Structure and Materials 2001*, Proc. of SPIE, ed. C. S. Lynch, 4333 (2001), s. 189.
- [26] A. A. Likhachev, K. Ullakko, Magnetic-Field-Controlled Twin Boundary Motion and Giant Magneto-Mechanical Effects in NiMnGa Shape Memory Alloy, *Physical Letter A*, 275 (2000) 1-2, s. 142-151.



- [27] S. J. Murray, M. Marioni, P. G. Tello, S. M. Allen, R. C. O'Handley, Giant Magnetic-field-induced Strain in Ni-Mn-Ga Crystals: Experimental Results and Modeling, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 226-230 (2001) s. 945-947.
- [28] Y. Liang, H. Kato, M. Taya, T. Mori, Straining of NiMnGa by Stress and Magnetic fields, *Scripta Materialia*, 45 (2001) s. 569-574.
- [29] H. Sehitoglu, I. Karaman, R. Anderson, X. Zhang, K. Gall, H. J. Maier, Y. Chumlyakov, Compressive Response of NiTi Single Crystals, *Acta materialia*, 47 (2000) 13, s. 3311-3326.
- [30] E. Pennala, *Lujuusopin perusteet*, 9.painos, Espoo, 1994, Otatieto (407), 400 s.
- [31] G.E. Dieter Jr., *Mechanical Metallurgy*, International Student ed., 1961, McGraw-Hill Book Company, 615 s.
- [32] F-K. Chen, C-J. Chen, On the Nonuniform Deformation of the Cylinder Compression Test, *Journal of Engineering Materials and Technology*, 122 (2000) 2, s.192-197.
- [33] R. Chait, C.H. Curll, Evaluating Engineering Alloys in Compression, In: J. B. Wheeler, H. M. Hoersch, C. E. DeFranco, E. J. McGlinchey, (eds), *Recent Developments in Mechanical Testing*, 78th Annual Meeting of the American Society for Testing and Materials, 22.6-27.6. 1975, American Society for Testing and Materials, s. 3-19.
- [34] K. E. Wilkes, P. K. Liaw, The Fatigue Behaviour of Shape-Memory Alloys, *JOM*, 52 (2000) 10, s. 45-51.

## Käytetyt lyhenteet

Työssä käytettyjen lyhenteiden selitykset:

$M_s$  = lämpötila, jossa austeniitti alkaa muuttua martensiitiksi (s=start)

$M_f$  = lämpötila, jossa koko rakenne on muuttunut martensiitiksi (f=finish)

$M_d$  = korkein lämpötila, jossa voi syntyä muokkauksen vaikutuksesta martensiittia

$A_s$  = lämpötila, jossa martensiitti alkaa muuttua austeniitiksi (s=start)

$A_f$  = lämpötila, jossa koko rakenne on muuttunut austeniitiksi (f=finish)

$T_c$  = Curie-piste

$\sigma$  = jännitys

$\sigma_{tw}$  = kaksostumisjännitys

$\sigma_{tr}$  = transformaatiojännitys

$\sigma_{kr}$  = nurjahduksen aiheuttava kriittinen jännitys

$\varepsilon$  = venymä

$\varepsilon_{tr}$  = transformaatiovenymä

$\varepsilon_{max}$  = kaksosrajan liikkumisen aiheuttama laskennallinen suurin venymä

$V_M$  = moolitilavuus

$\Delta S$  = transformaation entropia

$\Delta H$  = transformaation entalpia



$F$  = voima

$F_{kr}$  = nurjahduksen aiheuttava kriittinen voima

$A_o$  = alkuperäinen poikkipinta-ala

$A$  = muuttunut poikkipinta-ala

$L_o$  = alkuperäinen pituus

$L$  = muuttunut pituus

$E$  = kimmokerroin

$\sigma_m$  = myötöraja

$\sigma_{ty}$  = tyssäysraja

$\sigma_{vM}$  = vetolujuus

$\sigma_{pM}$  = puristuslujuus

$\sigma_M$  = murtolujuus

$c$  = hilaamitta

$a$  = hilaamitta

$c_M$  = hilaamitta martensiittialueella

$a_M$  = hilaamitta martensiittialueella

$a_A$  = hilaamitta austeniittialueella